

Kinetik der Homo- und Copolymerisation fluorierter Olefine in überkritischem Kohlendioxid

Dissertation

zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Rebekka Siegmann
aus Jena

genehmigt von der
Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung: 11.10.2013

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Frau Prof. Dr. S. Beuermann am Institut für Chemie der Universität Potsdam und am Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Clausthal von Dezember 2009 bis Juni 2013 angefertigt.

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. Winfried Daum

Hauptberichterstatteerin: Prof. Dr. Sabine Beuermann

Mitberichterstatte: Prof. Dr. Wilhelm Oppermann

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die bei der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften der Technischen Universität Clausthal eingereichte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben habe.

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass die eingereichte Dissertation weder in Teilen noch in Ihrer Gesamtheit einer anderen Hochschule zur Begutachtung vorliegt oder vorgelegen hat und dass ich bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Sabine Beuermann für die Möglichkeit, in ihrer Arbeitsgruppe meine Doktorarbeit anzufertigen, für die stete vielfältige Unterstützung und die vielen wissenschaftlichen Diskussionen. Ich möchte mich ausdrücklich für die Chance bedanken, in einer Industriekooperation mitzuarbeiten und meine Ergebnisse auf nationalen und internationalen Konferenzen zu präsentieren.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Wilhelm Oppermann für die freundliche Übernahme des Koreferats und Herrn Prof. Dr. Winfried Daum die Leitung der mündlichen Doktorprüfung.

Bei der 3M/Dyneon GmbH und ihren Mitarbeitern möchte ich mich für die finanzielle, materielle und wissenschaftliche Unterstützung bedanken. Insbesondere bin ich Herrn Dr. Harald Kaspar für sein Interesse an meiner Arbeit, das bereitwillige Teilen seines Fluorpolymerwissens und die wissenschaftlichen Diskussionen bei vielen Projekttreffen sehr dankbar.

Den Mitarbeitern und Kollegen der Arbeitsgruppen in Potsdam und Clausthal bin ich zu großem Dank verpflichtet. Ich danke allen Kollegen in Clausthal, die mir den Neuanfang nach dem Umzug so leicht wie möglich gemacht haben.

Dr. Marco Drache danke ich ganz herzlich für die vielfältige Hilfe. Seine Kompetenz in Optimierungsverfahren hat dabei wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Sascha Prentzel und Martina Heinz danke ich, dass sie ihr Wissen über die GPC bereitwillig mit mir geteilt haben. Eléonore Möller, Radovan Vukićević, Ulrike Schwadtke und Benjamin Hosemann danke ich für die vielen Stunden, die wir gemeinsam an der Hochdruckanlage geschraubt haben. Aleksandra Jeličić danke ich für die schöne Zeit, in der wir ein Büro geteilt haben. Tatyana Laba danke ich für die zusätzlichen Erkenntnisse, die ich durch ihre Masterarbeit gewinnen konnte. Ich danke Dr. Silke Meyn und Ulrike Koecher für die Organisation der Labormaterialien und -geräte, Werner Bischof für die Durchführung der Elementaranalysen und Werner Motz für die Unterstützung beim Einrichten der Hochdrucklabore in Clausthal.

Ich möchte mich bei Prof. Dr. Michael Buback, Dr. Hans-Peter Vögele, Sandra Lotze und Volker Meyer von der Universität Göttingen für die stets schnelle und zuverlässige Unterstützung bei Reparaturen des Hochdruckequipments bedanken.

Frau Krtitschka und Herrn Dr. Heydenreich aus dem Arbeitskreis Analytische Chemie der Universität Potsdam möchte ich für die Durchführung der NMR-Analysen danken.

Ines Bastian und Claudia Lacheta danke ich für die freundliche Unterstützung in allen administrativen Belangen.

Allen Freunden an der Universität Potsdam danke ich für ihre fachliche und moralische Unterstützung. Ohne euch wäre auch das Pendeln zwischen Berlin und Golm um einiges langweiliger gewesen.

Mein ganz besonders großer Dank gilt meinen Eltern, meiner Familie, meinen Freunden und Paul, die mich stets begleitet und unterstützt haben. Für das ausdauernde Korrekturlesen dieser Arbeit bin ich meinen Eltern sehr dankbar.

INHALTSVERZEICHNIS

1. ZUSAMMENFASSUNG	- 1 -
2. EINLEITUNG	- 3 -
2.1. Fluorpolymere	- 3 -
2.2. Überkritisches Kohlendioxid	- 4 -
2.3. Synthese von Fluorpolymeren in scCO₂	- 6 -
2.4. Kinetische Untersuchungen der Polymerisationen fluorierter Monomere	- 7 -
2.5. Zielstellung der Arbeit	- 9 -
3. THEORETISCHE GRUNDLAGEN	- 10 -
3.1. Kinetik der freien radikalischen Polymerisation	- 10 -
3.1.1. Initiierungskinetik	- 10 -
3.1.2. Wachstum	- 11 -
3.1.2.1. Ideale Wachstumskinetik	- 11 -
3.1.2.2. Umsatz- und Kettenlängenabhängigkeit von k_p	- 12 -
3.1.2.3. Kinetische Modelle für Copolymerisationen	- 13 -
3.1.3. Terminierung	- 17 -
3.1.3.1. Ideale Terminierungskinetik	- 17 -
3.1.3.2. Umsatzabhängigkeit von k_t	- 18 -
3.1.3.3. Kettenlängenabhängigkeit von k_t	- 21 -
3.1.4. Transferreaktionen	- 22 -
3.2. Bestimmung der Copolymerisationsparameter und Geschwindigkeitskoeffizienten	- 24 -
3.2.1. Bestimmung der Copolymerisationsparameter	- 24 -
3.2.2. Bestimmung von k_p mit PLP-GPC	- 24 -
3.2.3. Bestimmung von $\langle k_t \rangle$ aus chemisch initiierten Polymerisationen	- 26 -

3.3. Bestimmung absoluter Molmassen	- 27 -
4. EXPERIMENTELLE METHODEN	- 29 -
4.1. Chemikalien	- 29 -
4.1.1. Monomere	- 29 -
4.1.2. Kohlendioxid	- 29 -
4.1.3. Initiatoren	- 29 -
4.1.4. Lösungsmittel	- 30 -
4.1.5. Andere Chemikalien	- 30 -
4.2. Geräte	- 30 -
4.2.1. Optische Hochdruckzelle	- 30 -
4.2.2. Hochdruckstand	- 32 -
4.2.3. Hochdruckmischautoklav	- 33 -
4.2.4. Laser	- 34 -
4.2.5. IR-Spektrometer	- 35 -
4.3. Charakterisierungsmethoden	- 35 -
4.3.1. Gelpermeationschromatographie (GPC)	- 35 -
4.3.2. Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)	- 35 -
4.3.3. Elementaranalyse (EA)	- 36 -
4.4. Durchführung der Experimente	- 36 -
4.4.1. Herstellung der Reaktionsmischungen	- 36 -
4.4.2. PLP-GPC-Experimente	- 37 -
4.4.3. Polymersynthese für die Bestimmung der Mark-Houwink-Parameter und der Copolymerzusammensetzung	- 38 -
4.4.4. Chemisch initiierte Copolymerisationen	- 39 -
4.5. Fehlerbetrachtung	- 40 -
5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	- 42 -
5.1. Monomerkonzentrationen und Copolymerzusammensetzung	- 42 -

5.1.1. Bestimmung der Monomerkonzentrationen	- 42 -
5.1.2. Bestimmung der Copolymerzusammensetzung	- 45 -
5.1.3. Copolymerisationsdiagramm	- 49 -
5.2. Geeignete PLP-GPC-Bedingungen zur k_p-Bestimmung	- 51 -
5.2.1. Einfluss der Laserpulsfolgerate und der Variation der Monomermischung	- 51 -
5.2.2. Einfluss der Photoinitiatorkonzentration und der Bestrahlungszeit	- 59 -
5.2.3. Schlussfolgerungen und Ergebnisse	- 62 -
5.3. Mark-Houwink-Parameter	- 65 -
5.3.1. Ergebnisse	- 65 -
5.3.2. Datenanalyse und Diskussion	- 69 -
5.4. Wachstumskinetik der VDF-Homopolymerisation in scCO_2	- 79 -
5.4.1. Temperaturabhängigkeit von k_p	- 80 -
5.4.2. Druckabhängigkeit von k_p	- 82 -
5.4.3. Mastergleichung für k_p der VDF-Homopolymerisation in scCO_2	- 83 -
5.4.4. Diskussion	- 86 -
5.5. Wachstumskinetik der VDF-HFP-Copolymerisation in scCO_2	- 91 -
5.5.1. Ergebnisse	- 91 -
5.5.1.1. Abhängigkeit von $k_{p\text{COPO}}$ von der Comonomerzusammensetzung	- 91 -
5.5.1.2. Temperatur- und Druckabhängigkeit von $k_{p\text{COPO}}$	- 92 -
5.5.2. Analyse der Wachstumskinetik	- 97 -
5.5.2.1. Mastergleichung für $k_{p\text{COPO}}$ der VDF-HFP-Copolymerisation in scCO_2	- 98 -
5.5.2.2. Diskussion	- 103 -
5.6. Terminierungskinetik der VDF-HFP-Copolymerisation in scCO_2	- 107 -
5.6.1. Abhängigkeit von $\langle k_{t\text{COPO}} \rangle$ vom Comonomerverhältnis	- 110 -
5.6.2. Druckabhängigkeit von $\langle k_{t\text{COPO}} \rangle$	- 112 -
5.6.3. Temperaturabhängigkeit von $\langle k_{t\text{COPO}} \rangle$	- 113 -
5.6.4. Diskussion	- 116 -

6. AUSBLICK	- 119 -
7. ANHANG	- 121 -
7.1. Daten zu PLP-GPC-Experimenten	- 121 -
7.2. Abkürzungsverzeichnis	- 131 -
7.3. Literaturverzeichnis	- 139 -

1. ZUSAMMENFASSUNG

Die Wachstums- und Terminierungskinetik der Copolymerisation von Vinylidenfluorid (VDF) mit Hexafluorpropen (HFP) in ca. 57 Gew.-% überkritischem Kohlendioxid (scCO_2) in homogener Phase wurde in Abhängigkeit von der Temperatur (45 bis 90 °C), dem Druck (400 bis 1100 bar) und der Comonomerzusammensetzung (0 bis 69 mol% HFP) untersucht. Zusätzlich erfolgten Studien zur Wachstumskinetik der VDF-Homopolymerisation in ca. 60 Gew.-% scCO_2 .

Die Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten k_p und $k_{p\text{COPO}}$ für VDF bzw. VDF/HFP konnten mit der PLP-GPC-Methode (Pulsaserpolymerisation-Gelpermeationschromatographie) bestimmt werden. Um Beiträge des Transfers zum Polymer zu minimieren, wurden hohe Pulsfolgeraten von bis zu 500 Hz verwendet. Die absoluten Molmassen der Polymere ergaben sich aus GPC-Messungen unter Anwendung des Prinzips der universellen Kalibrierung. Die dafür erforderlichen Mark-Houwink-Parameter wurden auf Basis von P(VDF-co-HFP)- und PVDF-Proben über GPC-Analysen mit einem Brechungsindex- und einem online-Viskositätsdetektor und anschließender Datenanalyse bestimmt.

Für die VDF-Homopolymerisation in scCO_2 wurde bei 60 °C und 1000 bar ein k_p -Wert von $19\,414\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ermittelt, der aufgrund der teilweisen Fluorierung des VDFs signifikant höher ist als der für das nicht-fluorierte Analogon Ethen. Die Ermittlung der Aktivierungsparameter erfolgte über eine multiple Regression der experimentell bestimmten k_p -Werte und eine Mastergleichung $k_p = f(p, T)$ konnte aufgestellt werden. Die erhaltene Aktivierungsenergie E_a liegt mit $30.2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ in einem typischen Bereich für Monomere mit elektronenziehenden Substituenten. Der prä-exponentielle Faktor A ist mit $4.7\cdot 10^8\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ signifikant höher und der Absolutwert des Aktivierungsvolumens ΔV^\ddagger mit $-22.7\text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ geringer als für Ethen.

Die $k_{p\text{COPO}}$ -Werte für die VDF-HFP-Copolymerisation sind signifikant geringer als die für die VDF-Homopolymerisation und sinken stetig mit steigendem HFP-Gehalt, da HFP sehr unreaktiv ist. Das Aktivierungsvolumen und der prä-exponentielle Faktor verringern sich ebenfalls. Im Gegensatz dazu zeigt die Aktivierungsenergie keinen eindeutigen Trend. Die $k_{p\text{COPO}}$ -Daten lassen sich nicht hinreichend gut vom Terminalmodell, jedoch sehr gut über das Explicit Penultimate Unit Effect (EPUE) Modell beschreiben. Über eine Anpassung der $k_{p\text{COPO}}$ -Daten an das EPUE-Modell konnte eine Mastergleichung $k_{p\text{COPO}} = f(p, T, f_{\text{HFP}})$

ermittelt und die Geschwindigkeitskoeffizienten der verschiedenen Homo- und Kreuzwachs-
tumsschritte bestimmt werden, was einen detaillierten Einblick in die Copolymerisations-
kinetik erlaubt.

Kettenlängengemittelte Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten $\langle \bar{k}_{\text{tCOPO}} \rangle$ wurden aus
chemisch initiierten Polymerisationen, die mit in-line FT-IR-Spektroskopie verfolgt wurden,
bestimmt. Für die VDF-HFP-Copolymerisation mit 55 mol% HFP in 56 Gew.-% scCO₂
ergaben sich bei einem Druck von 1100 bar und Temperaturen von 45 bis 90 °C $\langle \bar{k}_{\text{tCOPO}} \rangle$ -
Werte von 2 bis $25 \cdot 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Sie sind damit bis zu drei Größenordnungen höher als in
Substanzpolymerisationen anderer Monomere wie Butylacrylat, aber sie liegen in der
Größenordnung oder sind geringfügig höher als in Polymerisationen anderer Monomere in
scCO₂. Die sehr geringe Viskosität der Reaktionsmischung ergibt sich aus der außergewöhnlich
geringen Viskosität von CO₂ im überkritischen Zustand und den geringen intra- und
intermolekularen Wechselwirkungen im System aufgrund der teilfluorierten Monomere und
Makroradikale. $\langle \bar{k}_{\text{tCOPO}} \rangle$ sinkt mit Erhöhung der Reaktionstemperatur von 45 auf 90 °C um
eine Größenordnung, was auf die vermehrte Bildung an Mid-chain-Radikalen zurückzuführen
ist.

2. EINLEITUNG

2.1. Fluorpolymere

Hochleistungskunststoffe wie Fluorpolymere finden aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften in vielen wichtigen Bereichen Anwendung,^[1] ohne die eine moderne Welt schwer vorstellbar ist. Die außergewöhnlichen Eigenschaften der Fluorpolymere beruhen auf der Kohlenstoff-Fluor-Bindung, die mit einer Bindungsenergie von $441 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ die stärkste Einfachbindung in der organischen Chemie darstellt. Fluor besitzt einen vergleichsweise geringen Atomradius von 0.64 \AA und mit 4.0 auf der Pauling-Skala die höchste Elektronegativität im Periodensystem. Dies führt zu einer starken Polarisierung der C-F-Bindung, deren Bindungscharakter daher mehr elektrostatisch als kovalent ist.^[2]

Fluorpolymere besitzen aufgrund dieser Moleküleigenschaften eine hohe Temperatur-, Chemikalien- und Witterungsbeständigkeit sowie eine geringe Oberflächenenergie, Entflammbarkeit und Wasseraufnahmefähigkeit. Weiter zeigen sie eine niedrige relative Permittivität, eine hohe Oxidationsstabilität und hydrolytische Beständigkeit sowie eine außergewöhnliche biologische Inertheit und gute Biokompatibilität,^[3,4] was sie für medizinische Anwendungen wie etwa in der Wiederherstellungschirurgie attraktiv macht.^[5,6] Trotz ihrer hohen Produktionskosten finden Fluorpolymere vielfältigen Einsatz in der Architektur, der Luft- und Raumfahrt, der Automobil-, Elektro-, Halbleiter- und Elektronikindustrie sowie in der chemischen Industrie.^[7,8] In der Materialforschung besteht darüber hinaus ein reges Interesse, Fluorpolymere in Brennstoffzellmembranen einzusetzen,^[9-11] was bereits bis zur Patentreife geführt wurde.^[12,13]

Homo- und Copolymere des Vinylidenfluorids (VDF) stehen in der vorliegenden Arbeit im Fokus des Interesses. Reines Polyvinylidenfluorid (PVDF) zeigt ohne die Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes eine makroskopische Polarisierung.^[14] Durch Anlegen eines elektrischen Felds, bei mechanischer Verformung bzw. einer Temperaturänderung kommt es zur Änderung dieser Polarisierung, was als elektrische Spannung messbar ist. Diese Phänomene werden als Ferro-, Piezo- bzw. Pyroelektrizität bezeichnet und treten allesamt bei PVDF auf.^[14-16] Sie gestatten den vielfältigen Einsatz von VDF-Homo- und Copolymeren etwa in Speichermedien für Energie aus erneuerbaren Energiequellen, in Wandlern oder in Sensoren.^[17-19] VDF-Copolymere mit einem geringen Anteil an Hexafluorpropen (HFP) zeigen ebenfalls ein ferroelektrisches Verhalten.^[20,21] In Abbildung 2-1 sind verschiedene

kommerziell erhältliche VDF-Homopolymere und VDF-HFP-Copolymere aufgeführt. In Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung F_{HFP} (Molenbruch von HFP im Copolymer) weisen die Copolymere unterschiedliche Ordnungszustände und damit verschiedene Materialeigenschaften auf.

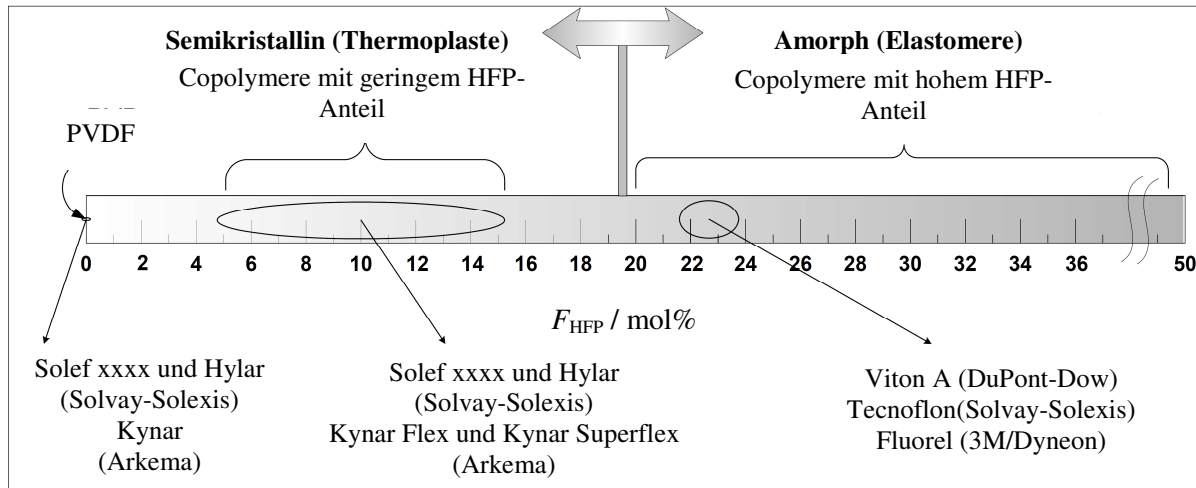


Abbildung 2-1: Markennamen und Hersteller von PVDF und P(VDF-co-HFP) unterschiedlicher Copolymerzusammensetzung.^[22]

Industriell werden Fluorpolymere hauptsächlich durch Polymerisationsprozesse in heterogener Phase wie z. B. wässrige Emulsionspolymerisation^[23,24] oder Suspensionspolymerisation^[25,26] hergestellt, bei denen meist große Mengen an Stabilisatoren wie Tenside oder Schutzkolloide verwendet werden. Außerdem können Fluorpolymere über Lösungspolymerisationen in Chlorfluorkohlenstoffen hergestellt werden, die allerdings schädlich für die Ozonschicht sind.^[27,28] In jedem Fall ist eine aufwändige Aufarbeitung des Polymerprodukts bei diesen genannten Syntheseverfahren unausweichlich. Überkritisches Kohlendioxid hat sich daher im letzten Jahrzehnt als eine attraktive Alternative für die gängigen Lösungsmittel in der Fluorpolymersynthese erwiesen.^[1]

2.2. Überkritisches Kohlendioxid

Kohlendioxid wird als überkritisches Fluid seit 20 Jahren verstärkt aufgrund seiner vielen positiven Eigenschaften in chemischen Syntheseverfahren^[29-31] und in Aufarbeitungungsverfahren^[32-34] sowie in der Lebensmittel-^[35] und pharmazeutischen Industrie^[36] genutzt. Überkritisches Kohlendioxid (engl.: supercritical carbon dioxide, scCO_2) ist ungiftig, nicht entzündlich, chemisch relativ inert und in großen Mengen zu einem geringen Preis kommerziell erhältlich.^[29]

Was ist ein überkritisches Fluid und was macht seine Anwendung so attraktiv? Laut IUPAC bezeichnet der Begriff „überkritisch“ den Aggregatzustand, den eine chemische Verbindung oder ein Stoffgemisch annimmt, wenn die kritische Temperatur $T_{\text{krit.}}$ und gleichzeitig der kritische Druck $p_{\text{krit.}}$ überschritten sind.^[37] In Abbildung 2-2 ist das Phasendiagramm für Kohlendioxid dargestellt. Der überkritische Bereich beginnt am Ende der Phasengrenzlinie, die den flüssigen von dem gasförmigen Zustand trennt. Der zugehörige kritische Punkt liegt für CO₂ bei 73.8 bar und 31.1 °C und ist somit experimentell leicht zugänglich. Am kritischen Punkt hat CO₂ eine kritische Dichte $\rho_{\text{krit.}}$ von 0.47 g·cm⁻³. Der überkritische Bereich ist bei sehr hohen Drücken durch einen Bereich begrenzt, in dem CO₂ wieder zum Feststoff erstarrt.^[29]

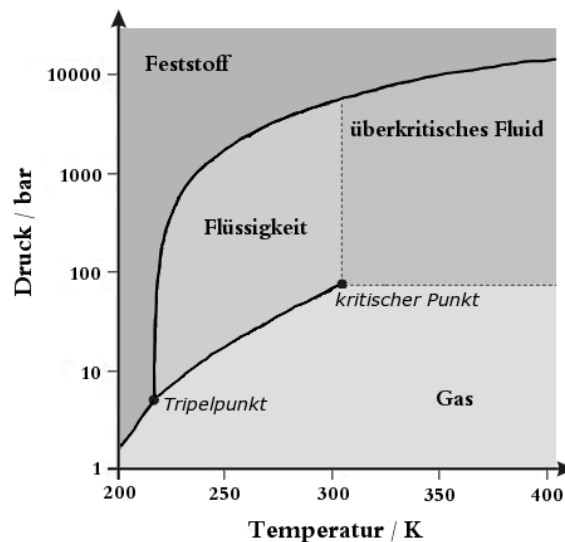


Abbildung 2-2: Phasendiagramm des Kohlendioxids.^[38]

Die Eigenschaften überkritischer Fluide liegen zwischen denen von Flüssigkeiten und denen von Gasen. Die Größenordnungen verschiedener physikalischer Eigenschaften von Gasen, überkritischen Fluiden und Flüssigkeiten werden zum Vergleich in Tabelle 2-1 dargestellt.

Tabelle 2-1: Vergleich der physikalischen Eigenschaften von Gasen, überkritischen Fluiden und Flüssigkeiten.^[29]

	Gas	überkritisches Fluid	Flüssigkeit
Dichte / g·cm ⁻³	10 ⁻³	0.3	1
Viskosität / Pa·s	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³
Diffusivität / cm ² ·s ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻³	5·10 ⁻⁶

Die Dichte überkritischer Fluide, die leicht durch Druck- und Temperaturänderung über einen weiten Bereich einstellbar ist,^[39] liegt in der Größenordnung für Flüssigkeiten, was auch in Tabelle 2-2 für VDF, HFP und CO₂ deutlich wird. Die Viskositäten und Diffusivitäten jedoch zeigen eher einen gasähnlichen Charakter. Die Größenordnungen anderer Eigenschaften wie Kompressibilität und Wärmekapazität liegen hingegen für überkritische Fluide weit über denen von Gasen und Flüssigkeiten.^[29] Überkritisches Kohlendioxid ist ein sehr unpolares Lösungsmittel, das kein Dipolmoment, eine geringe Polarisierbarkeit ähnlich zu fluorierten Alkanen^[40] und ein hohes Quadrupolmoment von $-4.3 \cdot 10^{-26} \text{ erg}^{1/2} \cdot \text{cm}^{5/2}$ besitzt.^[41]

Tabelle 2-2: Kritische Temperatur, kritischer Druck und kritische Dichte für VDF, HFP und CO₂.

	$T_{\text{krit.}} / ^\circ\text{C}$	$p_{\text{krit.}} / \text{bar}$	$\rho_{\text{krit.}} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
VDF ^[4]	30.1	44.3	0.42
HFP ^[4]	85.0	32.5	0.60
CO ₂ ^[29]	31.1	73.8	0.47

Die Attraktivität von scCO₂ als Reaktions- und Prozessmedium gegenüber organischen Lösungsmitteln oder Wasser besteht in der besonders einfachen Abtrennung des Kohlendioxids vom Endprodukt durch einfache Druckverringerung: CO₂ wird wieder gasförmig und es verbleiben keine Lösungsmittelrückstände im Produkt. Kosten- und zeitintensive Aufreinigungsprozesse werden vermieden und das gasförmige CO₂ kann zudem zurückgewonnen und wiederverwendet werden.^[29]

2.3. Synthese von Fluorpolymeren in scCO₂

Im Allgemeinen sind Polymere schwer in scCO₂ löslich, jedoch quellen sie in Kohlendioxid bei mittleren Drücken stark auf.^[42] Polymere mit Fluoratomen im Gerüst oder in den Seitenketten weisen dagegen günstige Wechselwirkungen mit scCO₂ auf.^[43-45] Ein flexibles Polymergerüst, geringe intra- und intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Polymersegmenten und ein großes freies Volumen werden in der Regel als vorteilhaft für die Ausbildung einer homogenen Polymer-Kohlendioxid-Mischung angesehen.^[40,45] Eine umfassende Aufklärung und ein besseres Verständnis der Wechselwirkungen zwischen Polymer und scCO₂ stehen allerdings noch aus.^[46]

Neben den vielen in Kapitel 2.2. benannten Vorteilen von scCO₂ als Prozessmedium spielt die chemische Inertheit bei Polymerisationen eine entscheidende Rolle. Beim Einsatz von CO₂ in

Polymerisationen tritt kein messbarer Transfer zum Lösungsmittel auf. Kohlendioxid ist gegenüber freien Radikalen inert und damit als Reaktionsmedium für freie radikalische Polymerisationen hervorragend geeignet.^[47,48]

Inzwischen gibt es einige Patente für die Synthese von Fluorpolymeren in scCO_2 ^[49,50] und DeSimone berichtet in einem Übersichtsartikel aus dem Jahr 2002, dass die Herstellung von Polytetrafluorethylen (PTFE) in scCO_2 von der Firma DuPont bereits kommerzialisiert worden sei.^[51] Im Fokus der Forschung standen bisher aber vor allem heterogene Prozesse wie Emulsionspolymerisationen mit maßgeschneiderten Tensiden^[52] und Fällungspolymerisationen.^[53,22] Die Fällungspolymerisationen der VDF-Homopolymerisation und der VDF-HFP-Copolymerisation in scCO_2 wurden ausführlich von Morbidelli et al. untersucht und modelliert.^[54-56] Die Forschung an homogenen Fluorpolymersynthesen in scCO_2 begann erst vor 20 Jahren mit der frei radikalischen Polymerisation von fluorierten Acrylatmonomeren.^[30] Inzwischen wurden homogene, stabilisatorfreie Syntheseverfahren mit scCO_2 für die VDF-Homopolymerisation unter Verwendung von Kettenüberträgern und für die VDF-HFP-Copolymerisation entwickelt.^[57-60]

2.4. Kinetische Untersuchungen der Polymerisationen fluorierter Monomere

Die Kenntnis der detaillierten Polymerisationskinetik mit den dazugehörigen kinetischen Geschwindigkeitskoeffizienten jedes einzelnen Teilschritts, wie Initiierung, Wachstum, Terminierung und ggf. Transfer, erlaubt gezielte Vorhersagen über die Mikrostruktur und Eigenschaften des resultierenden Polymers. Es wird damit außerdem die Möglichkeit geschaffen, ein robustes Modell für den Polymerisationsprozess zu entwickeln, das zur Prozessoptimierung genutzt werden kann und die Polymereigenschaften vorhersagbar und steuerbar macht.

Trotz der Vielzahl an Publikationen und Patenten zur Synthese von Fluorpolymeren in verschiedenen organischen Lösungsmitteln, Wasser und scCO_2 ist über die detaillierte Kinetik dieser Polymerisationen nur wenig bekannt. Gegenstand der bisherigen kinetischen Untersuchungen waren zumeist die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit r_{Br} und die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 .^[1] Dazu wurden Homo- bzw. Copolymere von VDF mit thermisch zerfallenden Initiatoren in homogener oder heterogener Phase synthetisiert und anschließend hauptsächlich mittels Kernspinresonanzspektroskopie (engl.: nuclear magnetic resonance, NMR) und Gelpermeationschromatographie (GPC) analysiert.^[22,60-67] Mittels in-line Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR) wurden ebenfalls Werte für r_{Br} , r_1 und r_2 und

zusätzlich die gekoppelten Geschwindigkeitskoeffizienten des Wachstums und der Terminierung $k_p/k_t^{0.5}$ für die VDF-Homopolymerisation und die Copolymerisation mit HFP in scCO_2 in homogener Phase bestimmt.^[68,69] Individuelle Geschwindigkeitskoeffizienten der einzelnen Teilschritte hingegen wurden für fluoriierte Olefine aufgrund der experimentell schwierigen Gegebenheiten bisher nicht erfolgreich bestimmt^[70] und in Modellen für heterogene und homogene VDF-HFP-Copolymerisationen zumeist lediglich abgeschätzt.^[55,56,70]

Kinetische Untersuchungen in homogener Phase bieten viele Vorteile, da sie unkomplizierter durchführbar sind als in heterogener Phase. Licht, z. B. Ultraviolettstrahlung (UV)- oder IR-Strahlung, kann ohne störende Streuung von festen Partikeln im Reaktionssystem appliziert werden. Außerdem treten keine Phasentransferprozesse auf. Dadurch wird der Einsatz lichtbasierter Synthese- und Analysemethoden möglich. Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten k_p können mit der PLP-GPC-Methode^[71,72] in Substanz und Lösung verlässlich und unabhängig von anderen Geschwindigkeitskoeffizienten bestimmt werden.^[73] Diese Methode kombiniert eine mit einem gepulsten UV-Laser photoinitierte Polymerisation (PLP) mit einer anschließenden Polymeranalyse mittels GPC. Mit ihr wurden k_p -Werte bereits für die Homo- und Copolymerisation in Substanz und Lösung für viele bei Raumtemperatur feste und flüssige Monomere erfolgreich bestimmt, wie z. B. Styrol, Methacrylate, Acrylate, Acetate und auch Monomere aus nachwachsenden Rohstoffen.^[74-76] Für die Substanzpolymerisation eines fluoriierten Methacrylats wurde dabei ein signifikanter Unterschied des k_p -Werts im Vergleich zum entsprechenden Wert des nicht-fluorierten Analogon berichtet.^[77] Hingegen sind für Monomere wie Ethen oder fluoriierte Olefine, die bei Raumtemperatur gasförmig sind, bisher keine individuell bestimmten k_p -Werte in der Literatur bekannt.

Mit FT-IR-spektroskopischer Verfolgung von chemisch initiierten Polymerisationen werden zunächst die gekoppelten Koeffizienten $k_p/k_t^{0.5}$ zugänglich. Bei Kenntnis der k_p -Werte aus vorangegangenen PLP-GPC-Experimenten kann jedoch auch der Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient k_t bestimmt werden. Untersuchungen der Substanzpolymerisation eines fluoriierten Methacrylats mit dieser Methode zeigen für die Terminierung einen geringen Unterschied im k_t -Wert im Vergleich zu nicht-fluorierten Methacrylaten.^[77] Zudem wurde auch die Kettenlängenabhängigkeit von k_t für dieses teilfluorierte Methacrylat mit der Einzelpuls-PLP-Elektronenspinresonanz-Methode (engl.: single pulse, SP-PLP-ESR) untersucht.^[78] Von Buback et al. werden das Prinzip und die Details dieser Untersuchungsmethode beschrieben, die für Experimente unter Hochdruckbedingungen bisher nicht anwendbar ist.^[79]

2.5. Zielstellung der Arbeit

Die Motivation dieser Arbeit besteht darin, den Einfluss der Fluorierung auf die Polymerisationskinetik zu verstehen und für künftige Modellierungen valide Daten und funktionelle Zusammenhänge bereitzustellen. Hierfür werden die Wachstums- und Terminierungskinetik der VDF-HFP-Copolymerisation in scCO_2 in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Comonomerzusammensetzung untersucht. Ein besonderer Schwerpunkt liegt dabei auf der Erforschung der Propagationskinetik der VDF-Homopolymerisation.

Dafür werden zu Beginn Reaktionsbedingungen für ein homogenes Phasenverhalten während der kinetischen Experimente definiert. Anschließend müssen für erfolgreiche PLP-Experimente, die zugehörigen genauen Monomerkonzentrationen, Mark-Houwink-Parameter zur Berechnung absoluter Molmassen aus GPC-Messungen und die präzise Copolymerzusammensetzung ermittelt werden, um schließlich verlässliche k_p -Werte zu bestimmen.

Mit dieser Methode wird versucht, das Copolymerisationsdiagramm und k_p in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Comonomerzusammensetzung für die VDF-HFP-Copolymerisation in scCO_2 zugänglich zu machen. Diese Datensätze sollen mithilfe von mathematischen Optimierungsverfahren so analysiert werden, dass sich ein funktioneller Zusammenhang $k_p = f(p, T, f_{\text{HFP}})$ erschließt. Dazu werden die Daten an verschiedene Copolymerisationsmodelle angepasst, sodass die Geschwindigkeitskoeffizienten aller möglichen Wachstumschritte in der Copolymerisation ermittelt werden können, was einen detaillierten Einblick in die Propagationskinetik erlaubt. Überdies wird die Terminierungskinetik der VDF-HFP-Copolymerisation in scCO_2 mithilfe von FT-IR-spektroskopischer Verfolgung von chemisch initiierten Polymerisationen untersucht. Dabei kann der kettenlängengemittelte $\langle \bar{k}_{\text{tCOPO}} \rangle$ -Wert bestimmt werden.

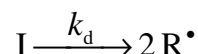
3. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

3.1. Kinetik der freien radikalischen Polymerisation

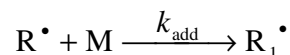
Die freie radikalische Polymerisation (FRP) ist eine wichtige Polymerisationstechnik in der Industrie, mit der Massenkunststoffe wie Polyethylen, Polystyrol, Polypropylen und Polyvinylchlorid hergestellt werden. Die Kenntnis und das Verständnis der zugrunde liegenden Polymerisationskinetik sind essentiell, um durch die Wahl der Reaktionsbedingungen die resultierenden Produkteigenschaften der Polymere gezielt einzustellen und zu optimieren. Die Beschreibung der idealen radikalischen Polymerisationskinetik beruht ausschließlich auf den Teilschritten Radikalbildung (Initiierung), Kettenwachstum (Propagation) und Kettenabbruch (Terminierung) und auf den folgenden vier Annahmen: Alle Reaktionen verlaufen irreversibel. Monomere werden ausschließlich im Wachstumsschritt verbraucht. Unabhängig von seiner Kettenlänge hat jedes Radikal die gleiche chemische Reaktivität. Der Kettenabbruch erfolgt nur durch Rekombination oder Disproportionierung, nicht durch Transferreaktionen.

3.1.1. Initiierungskinetik

Im ersten Schritt der Initiierung findet der thermische, chemische oder photochemische Initiatorzerfall statt. Dabei entstehen aus einem thermischen Initiator mit dem Zerfallsgeschwindigkeitskoeffizienten k_d zwei Radikale R^\bullet .



Bei Anregung des Monomers entstehen nicht zwei Radikale sondern ein Biradikal. Im zweiten Schritt der Initiierung lagert das Radikal R^\bullet ein Monomermolekül M mit dem Additions geschwindigkeitskoeffizienten k_{add} an. Es entsteht ein kettenstartendes Radikal R_1^\bullet .



Bei der Initiierung ist der Initiatorzerfall der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, da die Kettenstartreaktion wesentlich schneller abläuft. Die Radikalbildungsgeschwindigkeit r_{ini} wird über ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung beschrieben:

$$r_{\text{ini}} = \frac{d[\text{R}^\bullet]}{dt} = 2 \cdot k_d \cdot f \cdot [\text{I}] \quad 3-1$$

wobei $[\text{R}^\bullet]$ die Initiatorradikalkonzentration, f die Initiatoreffektivität und $[\text{I}]$ die Initiatorkonzentration sind. Die entstandenen Radikale initiieren jedoch nicht unbedingt das Kettenwachstum; die Initiatoreffektivität f , ein Wert zwischen 0 und 1, gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein Initiatorradikal tatsächlich ein kettenstartendes Radikal bildet.

Bei Initiierung mit einer Lichtquelle, z. B. mit einem Laser, wird ein Photoinitiator angeregt. Die Radikalbildung kann im Verhältnis zu den folgenden Wachstums- und Terminierungsschritten als augenblicklich betrachtet werden. Die Berechnung der Radikalkonzentration $[\text{R}^\bullet]_0$, die durch den Laserpuls erzeugt wird, erfolgt nach der Gleichung:

$$[\text{R}^\bullet]_0 = 2 \cdot \Phi \cdot \frac{n_{\text{abs}}}{V} \quad 3-2$$

$[\text{R}^\bullet]_0$ ist damit abhängig von der Primärquantenausbeute Φ , der Anzahl der absorbierten Photonen n_{abs} und dem bestrahlten Volumen V . Die Primärquantenausbeute ist das Produkt aus der Initiatoreffektivität f und der Lasereffektivität φ , die den Anteil an absorbierten Photonen beschreibt, die tatsächlich zur Bildung von Radikalen führen. Die Anzahl der absorbierten Photonen n_{abs} lässt sich bei Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes nach folgender Gleichung berechnen:

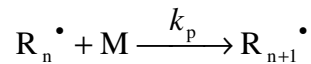
$$n_{\text{abs}} = \frac{E_p}{E_\lambda} \cdot (1 - 10^{-\varepsilon[\text{I}]l}) \quad 3-3$$

wobei E_p die Energie des Laserpulses, E_λ die Energie eines Mols Photonen bei der Laserwellenlänge λ , ε der molare dekadische Absorptionskoeffizient des Initiators bei der Laserwellenlänge λ und l die durchstrahlte Schichtlänge sind.

3.1.2. Wachstum

3.1.2.1. Ideale Wachstumskinetik

Im Wachstumsschritt lagert sich ein Monomermolekül M an ein wachsendes Radikal R_n^\bullet mit der Kettenlänge n an. Die Kettenlänge des neuen Radikals R_{n+1}^\bullet ist um eine Monomereinheit verlängert.



Die Wachstumsgeschwindigkeit r_p , die zugleich die zeitliche Änderung der Monomerkonzentration ist, wird wie folgt beschrieben:

$$r_p = \frac{d[M]}{dt} = -k_p \cdot [M] \cdot [R_n \cdot] \quad 3-4$$

mit dem Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten k_p , der Monomerkonzentration $[M]$ und der Radikalkonzentration $[R_n \cdot]$. Die sehr geringe Menge an Monomer, die im Kettenstart verbraucht wird, kann gegenüber der im Wachstumsschritt eingebauten sehr hohen Anzahl an Monomeren vernachlässigt werden.

3.1.2.2. Umsatz- und Kettenlängenabhängigkeit von k_p

Grundsätzlich handelt es sich bei der Wachstumsreaktion um eine bimolekulare Reaktion, bei der die Reaktionspartner in räumliche Nähe gelangen müssen, um miteinander reagieren zu können. Daher sind sowohl die Beweglichkeit als auch die Bewegungsfreiheit der Reaktionspartner Monomer und Makroradikal entscheidend.

Während der Polymerisation, vor allem bei Substanzpolymerisationen, kann die Viskosität im System aufgrund der gebildeten makromolekularen Spezies über mehrere Größenordnungen ansteigen, was die Diffusion der Reaktionspartner behindert. k_p lässt sich bei Berücksichtigung der Diffusion in einen Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten ohne Einfluss von Diffusion k_p^0 und den diffusionsabhängigen Beitrag $k_{p,D}$ aufspalten, der sich umgekehrt proportional zur relativen Viskosität des Systems verhält:^[80]

$$\frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_p^0} + \frac{1}{k_{p,D}} \quad \text{mit } k_{p,D} = \frac{k_{p,D}^0}{\eta_r} \quad \text{und } \eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \quad 3-5$$

η_r bezeichnet hierbei die relative Viskosität, die als Quotient aus der Viskosität der Mischung η und der Viskosität der Lösung vor der Polymerisation η_0 gegeben ist. $k_{p,D}^0$ ist der Grenzwert des diffusionskontrollierten Anteils von k_p bei 0 % Umsatz. Da $k_{p,D}^0$ meist im Bereich von $10^{11} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ liegt,^[80] wird k_p erst erheblich verringert, wenn im Zuge der Polymerisation η_r deutlich steigt. Buback et al. konnten mit Hilfe von Einzelpuls-PLP-Untersuchungen nachweisen, dass k_p in der Substanzpolymerisation von Butylacrylat bis zu einem Umsatz von 80 % konstant bleibt.^[81] Dieses Phänomen konnte auch mit elektronenspinresonanz-

spektroskopischen (ESR) Messungen für Methylmethacrylatpolymerisationen in Masse beobachtet werden.^[82-84] Für Polymerisationen, die nur kleine Polymermolmassen liefern oder die in Lösung durchgeführt werden, wird dagegen keine Abhängigkeit vom Umsatz angenommen.^[74] Der Wachstumsschritt ist eher eine chemisch kontrollierte als eine diffusionskontrollierte Reaktion.

Experimentelle und theoretische Studien zur Kettenlängenabhängigkeit von k_p haben ebenfalls deutlich gezeigt, dass die Anlagerung von Monomer an das Startradikal wesentlich schneller erfolgt als an ein langes Makroradikal.^[85-89] Wie von Deady et al. gezeigt, hat dieses Phänomen bei einem hohen k_p -Wert keinen wesentlichen Einfluss auf die resultierende Molmassenverteilung (MMV); bei geringen k_p -Werten jedoch, wie z. B. für die Methacrylnitrilpolymerisation, hat der sehr hohe k_p -Wert der ersten Wachstumsschritte am Startradikal einen deutlichen Einfluss auf die MMV.^[90] Van Herk et al. sehen die Kettenlängenabhängigkeit grundsätzlich auf den Beginn des Wachstums beschränkt.^[91] Dem widersprechen Arbeiten von Olaj et al., die eine geringe, aber signifikante Verringerung von k_p mit der Kettenlänge anhand von experimentellen Befunden beschreiben.^[92,93] Weiter haben Waroquier et al. in einer Ab-initio-Studie für die Wachstumskinetik von Ethen gezeigt, dass der Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient nach sechs Monomieranlagerungen konvergiert und danach nur noch eine schwache Kettenlängenabhängigkeit zeigt.^[89] Es wird postuliert, dass die Radikalfunktion immer effektiver sterisch abgeschirmt wird, je länger das Makroradikal wird und die Wachstumsreaktion daher langsamer als bei kurzen Makroradikalketten abläuft.

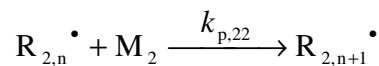
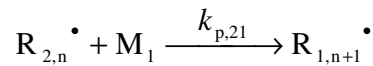
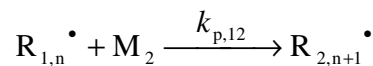
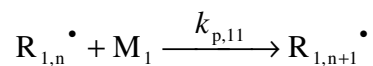
3.1.2.3. Kinetische Modelle für Copolymerisationen

Bei der Beschreibung der Wachstumskinetik von Copolymerisationen muss die Konkurrenz von zwei oder mehr Monomeren um die Anlagerung am wachsenden Makroradikal berücksichtigt werden. Verschiedene kinetische Copolymerisationsmodelle werden in der Literatur überblicksartig vorgestellt.^[94-97] Bei statistischen Copolymeren folgt der Einbau der Comonomere in die Polymerkette nach dem Modell der Markovketten. Das Konzept der Markovketten bezeichnet einen stochastischen Prozess, mit dem die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten zukünftiger Ereignisse unter Einwirkung ihrer Vorgeschichte beschrieben wird. Bei einer Copolymerisation, die der Stochastik einer Markovkette nullter Ordnung folgt, ist das Wachstum diesem Modell zufolge vollkommen unabhängig von der Konstitution des Makroradikals. Der Comonomereinbau erfolgt ausschließlich zufällig.^[98] Folgt das Wachstum

des Makroradikals dagegen einer Markovkette erster Ordnung, beeinflusst ausschließlich die endständige Monomereinheit der Makroradikalkette die Wahrscheinlichkeit des Comonomereinbaus (Terminalmodell).^[99-101] Hat selbst die vorletzte oder vorvorletzte Monomereinheit im Makroradikal Einfluss auf den Comonomereinbau liegt eine Markovkette zweiter (Penultimate Modell)^[102] bzw. dritter Ordnung (Antepenultimate Modell)^[103] vor. Diese Copolymerisationsmodelle werden zur Vorhersage der Copolymerkomposition und des gemittelten Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten der Copolymerisation k_{pCOPO} in Abhängigkeit von der Comonomerzusammensetzung genutzt.

Das Terminalmodell

Das Terminalmodell berücksichtigt nur den Einfluss der letzten Monomereinheit zur Abschätzung der Reaktivität des Makroradikals und zur Vorhersage von k_{pCOPO} und der Copolymerzusammensetzung.^[99,104] Für eine Copolymerisation von zwei Monomeren M_1 und M_2 ergeben sich zwei unterschiedliche, wachsende Radikale $R_{1,n}^\bullet$ und $R_{2,n}^\bullet$ der Kettenlänge n mit M_1 bzw. M_2 als letzte Monomereinheit im Makroradikal.



Homowachstum tritt mit den Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{p,11}$ und $k_{p,22}$ auf, wenn die angelagerte und die terminale Monomereinheit gleichartig sind. Unterscheidet sich die chemische Struktur der Terminaleinheit von der des sich anlagernden Monomers, erfolgt Kreuzwachstum mit den Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{p,12}$ und $k_{p,21}$. Dabei ändert sich die Natur der terminalen Monomereinheit für den nächsten Wachstumsschritt. Die zeitliche Abnahme von M_1 und M_2 wird über folgende Geschwindigkeitsgesetze beschrieben:

$$\frac{-d[M_1]}{dt} = k_{p,11}[M_1][R_{1,n}^\bullet] + k_{p,21}[M_1][R_{2,n}^\bullet] \quad 3-6$$

$$\frac{-d[M_2]}{dt} = k_{p,22}[M_2][R_{2,n}^{\bullet}] + k_{p,12}[M_2][R_{1,n}^{\bullet}] \quad 3-7$$

Die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 beschreiben das Verhältnis der Geschwindigkeitskoeffizienten von Homo- und Kreuzwachstum.

$$r_i = \frac{k_{p,ii}}{k_{p,ij}} \quad \text{mit } i, j = 1, 2 \quad \text{und } i \neq j \quad 3-8$$

Die Copolymerzusammensetzung lässt sich bei differentiellen Umsätzen nach der Lewis-Mayo-Gleichung mit den Anteilen an Monomer M_1 bzw. M_2 in der Monomermischung f_1 und f_2 berechnen.^[99]

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad 3-9$$

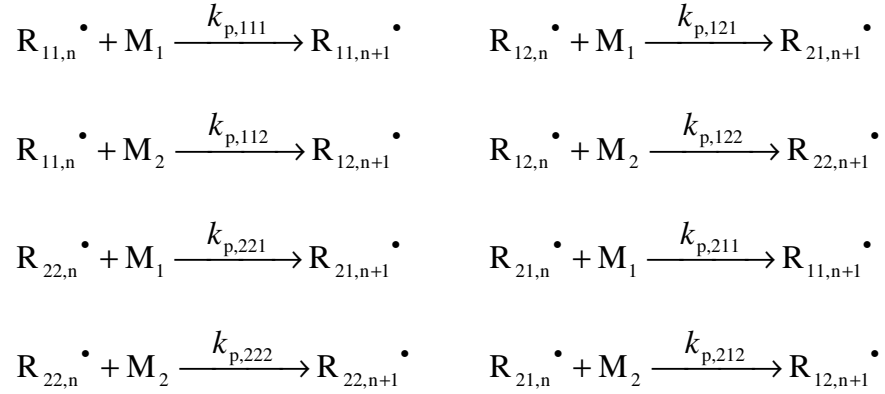
F_1 ist der Molenbruch oder Anteil des Monomers M_1 im Copolymer. Damit kann der mittlere Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient k_{pCOPO} wie folgt beschrieben werden:^[105]

$$k_{pCOPO} = \frac{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}{(r_1 f_1 / k_{p,11}) + (r_2 f_2 / k_{p,22})} \quad 3-10$$

k_{pCOPO} ist im Gegensatz zur Copolymerzusammensetzung in Gleichung 3-9 nicht nur eine Funktion der beiden Copolymerisationsparameter, sondern zusätzlich auch eine Funktion der Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten beider Homopolymerisationen. In vielen Fällen stößt das Terminalmodell bei der Beschreibung von k_{pCOPO} an seine Grenzen und andere Modelle müssen herangezogen werden.^[105,106]

Das Penultimate Modell

Das Penultimate Modell postuliert, dass neben der endständigen auch die vorletzte Monomereinheit die Reaktivität des Makroradikals beeinflusst.^[105,107] Bei der Betrachtung einer Copolymerisation von zwei Monomeren M_1 oder M_2 ergeben sich demnach aufgrund der unterschiedlichen Kombinationsmöglichkeiten acht verschiedene Wachstumsreaktionen. Dabei treten vier Typen an Makroradikalen $R_{ij,n}^{\bullet}$ auf, die mit den Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{p,ijk}$ Monomer M_1 oder M_2 anlagern, wobei der Index i die vorletzte und j die endständige Monomereinheit repräsentiert. Der Index k bezeichnet das sich anlagernde Monomer.



Die Copolymerisationsparameter r_{ii} bzw. r_{ij} und Radikalaktivitäten s_i sind im Penultimate Modell wie folgt definiert:

$$r_{ii} = \frac{k_{p,iii}}{k_{p,ijj}} \quad r_{ij} = \frac{k_{p,ijj}}{k_{p,ijj}} \quad s_i = \frac{k_{p,jii}}{k_{p,iii}} \quad \text{mit } i, j = 1, 2 \text{ und } i \neq j \quad 3-11$$

s_i beschreibt den Einfluss der vorletzten Monomereinheit des Makroradikals auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Anlagerung von Monomer i an eine endständige Monomereinheit i . Ausgehend von den sechs Parametern kann ein Zusammenhang zu den mittleren Copolymerisationsparametern \bar{r}_i und den mittleren Geschwindigkeitskoeffizienten des Homowachstums $\bar{k}_{p,ii}$ des Terminalmodells hergestellt werden.^[105]

$$\bar{r}_i = r_{ij} \frac{r_{ii}f_i + f_j}{r_{ji}f_i + f_j} \quad \text{mit } i, j = 1, 2 \text{ und } i \neq j \quad 3-12$$

$$\bar{k}_{p,ii} = k_{p,iii} \frac{r_{ii}f_i + f_j}{r_{ii}f_i + f_j / s_i} \quad \text{mit } i, j = 1, 2 \text{ und } i \neq j \quad 3-13$$

Durch Einsetzen von \bar{r}_i und $\bar{k}_{p,ii}$ in die Gleichungen 3-9 und 3-10 wird die Copolymerzusammensetzung und der mittlere Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient im Penultimate Modell zugänglich.

Beschreibt das Terminalmodell k_{pCOPO} sowie F_1 als Funktion der Comonomerzusammensetzung unzureichend, müssen alle im Penultimate Modell definierten Parameter zur kinetischen Beschreibung der Copolymerisation verwendet werden. Das wird als Explicit Penultimate Unit Effect (EPUE) in der Literatur bezeichnet.^[108] Für wenige Copolymerisationssysteme, wie z. B. für die Styrol-Acrylnitril-Copolymerisation, führt nur das EPUE-Modell zu einer hinreichend guten Beschreibung der Kinetik.^[109]

Bei Copolymerisationen, bei denen das Terminalmodell das Copolymerisationsdiagramm gut beschreibt, aber die k_{pCOPO} -Werte zu ungenau vorhersagt, tritt der Implicit Penultimate Unit Effect (IPUE) auf.^[108] Das IPUE-Modell ist eine Vereinfachung des EPUE-Modells, sodass nur noch vier Wachstumsschritte unterschieden werden. Statt vier Copolymerisationsparametern und acht Geschwindigkeitskoeffizienten werden nur noch die gemittelten Größen \bar{r}_i und $\bar{k}_{p,ii}$ verwendet.

$$r_{11} = r_{21} = \bar{r}_1 \quad \text{und} \quad r_{22} = r_{12} = \bar{r}_2 \quad 3-14$$

$$\bar{r}_1 = \frac{\bar{k}_{p,11}}{\bar{k}_{p,12}} \quad \text{und} \quad \bar{r}_2 = \frac{\bar{k}_{p,22}}{\bar{k}_{p,21}} \quad 3-15$$

Zur Vereinfachung wurden folgende Annahmen von Fukuda et al. vorgeschlagen:^[110,111]

$$\bar{r}_1 \cdot \bar{r}_2 = s_1 \cdot s_2 \quad 3-16$$

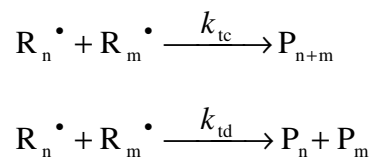
$$s_1 = s_2 = (\bar{r}_1 \cdot \bar{r}_2)^{0.5} \quad 3-17$$

Die Annahmen in den Gleichungen 3-16 und 3-17 sind ausreichend, um viele Copolymerisationen hinreichend gut zu beschreiben.^[112,113]

3.1.3. Terminierung

3.1.3.1. Ideale Terminierungskinetik

Die Terminierung kann über zwei Mechanismen erfolgen, bei denen zwei Makroradikale R_n^\bullet und R_m^\bullet zu Polymer reagieren. Bei der Rekombination bildet sich aus den beiden Radikalfunktionalitäten eine neue Bindung und das entstehende Polymer P_{n+m} hat eine Kettenlänge von $n+m$. Dagegen findet bei der Disproportionierung der Transfer eines β -Wasserstoffatoms von R_m^\bullet auf R_n^\bullet statt, was zu einem gesättigten Polymer P_n und einem ungesättigten Polymer P_m führt:



Die Geschwindigkeitskoeffizienten k_{tc} und k_{td} für Rekombination bzw. Disproportionierung werden in einem Koeffizienten für die Terminierung k_t zusammengefasst:

$$k_t = k_{tc} + k_{td} \quad 3-18$$

Die Terminierungsgeschwindigkeit r_t wird laut IUPAC mit einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung beschrieben:

$$r_t = \frac{d[R_n^\bullet]}{dt} = -2 \cdot k_t \cdot [R_n^\bullet]^2 \quad 3-19$$

3.1.3.2. Umsatzabhängigkeit von k_t

Im Gegensatz zur Propagation ist die Terminierung von Beginn an eine diffusionskontrollierte Reaktion. In radikalischen Polymerisationen wird bei fortschreitendem Umsatz ein sehr großer Viskositätsbereich durchschritten und der k_t -Wert kann sich dementsprechend über mehrere Größenordnungen ändern.^[80] Die Terminierung lässt sich in drei aufeinander folgende Teilschritte unterteilen: die Translationsdiffusion (TD) beschreibt die Bewegung zweier Radikale aufeinander zu, die Segmentdiffusion (SD) beinhaltet die Ausrichtung der Radikalzentren und die chemische Reaktion (CR) stellt die eigentliche Umsetzung dar. Mit folgender Gleichung wird der Ansatz des diffusionskontrollierten Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten $k_{t,D}$ beschrieben:^[114]

$$\frac{1}{k_{t,D}} = \frac{1}{k_{TD}} + \frac{1}{k_{SD}} + \frac{1}{k_{CR}} \quad 3-20$$

Wobei k_{TD} , k_{SD} und k_{CR} die Geschwindigkeitskoeffizienten der Translationsdiffusion, der Segmentdiffusion bzw. der chemischen Reaktion sind. Eine umgekehrte Proportionalität von k_{TD} mit der relativen Viskosität wird angenommen:

$$k_{TD} = \frac{k_{TD}^0}{\eta_r} \quad 3-21$$

mit k_{TD}^0 als Geschwindigkeitskoeffizienten der Translationsdiffusion bei 0 % Umsatz. Gleichung 3-20 beschreibt jedoch k_t über den gesamten Reaktionsverlauf nur unzureichend. Bei hohen Umsätzen wird die Translationsdiffusion immer weiter eingeschränkt. Die Reaktionsdiffusion (RD) beschreibt, dass sich bei hohen Umsätzen die Radikale nur noch durch Monomeranlagerung einander nähern und schließlich terminieren können. Der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktionsdiffusion $k_{t,RD}$ ist proportional zum Geschwindigkeitskoeffi-

zienten der Propagation k_p und zur Monomerkonzentration $[M]$ bzw. zu k_p und dem Umsatz X . Durch Verwendung der dimensionslosen Reaktionsdiffusionskonstanten C_{RD} ergibt sich als Gleichung für $k_{t, RD}$:

$$k_{t, RD} = C_{RD} \cdot k_p \cdot (1 - X) \quad 3-22$$

Die gesamte Terminierungsreaktion wird demnach in folgender Gleichung vollständig zusammengefasst:

$$k_t = k_{t, D} + k_{t, RD} \quad 3-23$$

Durch Kombination der Gleichungen 3-5 und 3-20 bis 3-23 und der Annahme, dass k_{CR} erheblich größer als k_{TD} und k_{SD} ist, erhält man eine Gleichung, die die Terminierungsreaktion der radikalischen Polymerisation ausreichend genau beschreibt:

$$k_t = \frac{1}{\frac{1}{k_{SD}} + \frac{\eta_r}{k_{TD}^0}} + \frac{C_{RD} \cdot (1 - X)}{\frac{1}{k_p^0} + \frac{\eta_r}{k_{p, D}^0}} \quad 3-24$$

Von Buback et al. wurden Monomere hinsichtlich ihrer Entwicklung von k_t mit dem Umsatz in zwei Klassen eingeteilt.^[115] Bei Monomeren vom Typ A, wie z. B. Butylacrylat (BA), ist für k_t eine eher kleine Änderung über einen großen Umsatzbereich zu verzeichnen. Einen kleinen steilen Anfangsbereich gibt es bei sehr geringem Umsatz. Bei sehr hohen Umsätzen fällt der Wert für k_t ab, da schließlich die Diffusionskontrolle dominiert. In diesem Bereich tritt nur noch Reaktionsdiffusion auf. k_t hängt deshalb nach Gleichung 3-24 unmittelbar von k_p ab und sinkt demzufolge stark (siehe Abbildung 3-1). Eine deutliche Abnahme von k_t bei hohen Umsätzen ist auch bei Annahme eines konstanten k_p -Wertes zu erwarten, da sich die Monomerkonzentration signifikant verringert. Ein umsatzabhängiger Verlauf von k_t für Monomere des Typs B, wie z. B. Methylmethacrylat (MMA), findet sich in Abbildung 3-2.

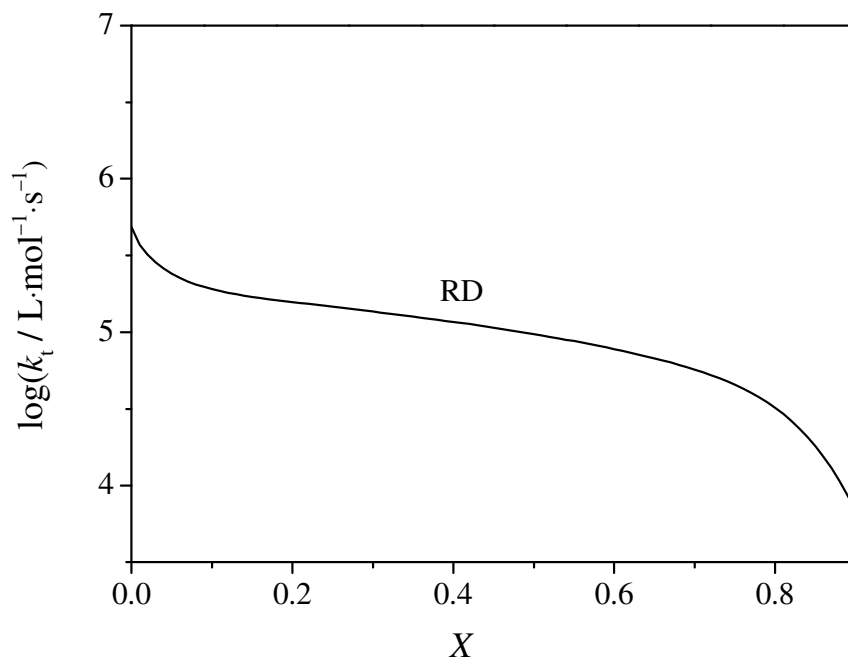


Abbildung 3-1: Variation von k_t als Funktion des Umsatzes nach Gleichung 3-24 für ein Monomer des Typs A (Parameter aus [115]). RD: Reaktionsdiffusion.

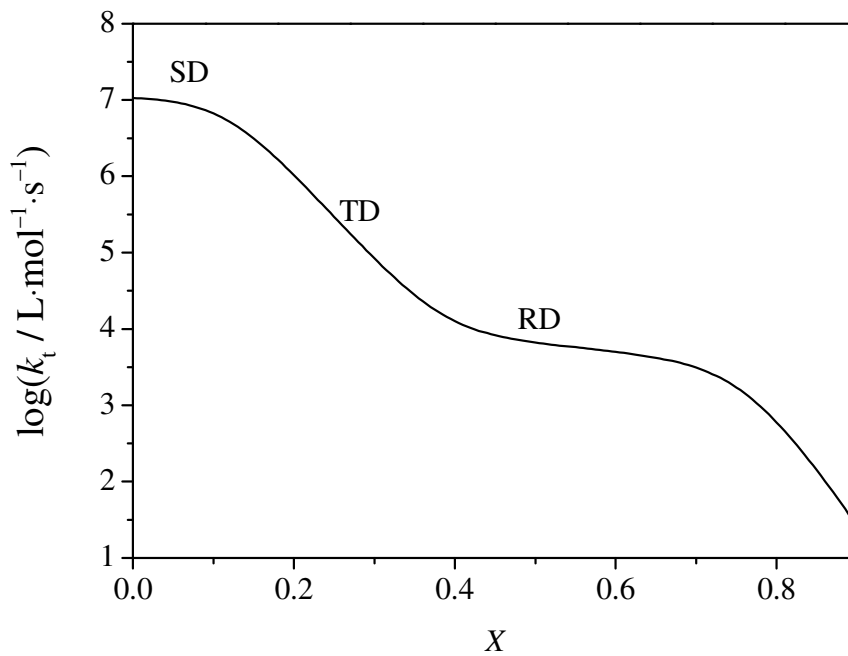


Abbildung 3-2: Variation von k_t als Funktion des Umsatzes nach Gleichung 3-24 für ein Monomer des Typs B (Parameter aus [115]). SD: Segmentdiffusion, TD: Translationsdiffusion, RD: Reaktionsdiffusion.

Zu Beginn ist die Segmentdiffusion der langsamste Schritt und k_t ist nahezu konstant. Ab einem bestimmten Umsatz wird durch die steigende Viskosität die Translationsdiffusion deutlich verlangsamt und damit geschwindigkeitsbestimmend. In diesem Bereich sinkt k_t um mehrere Größenordnungen, da sich die Translationsdiffusion proportional zur Viskosität verhält (siehe Gleichung 3-21). Dieses Verhalten wird als Gel-Effekt oder Norrish-Trommsdorff-Effekt bezeichnet, wenn es gleichzeitig nur wenige Übertragungsreaktionen auf Monomere gibt.^[116,117] Ab einer bestimmten Polymerkonzentration in der Reaktionsmischung können sich die Makroradikale nicht mehr frei bewegen, da sie ineinander „verhakt“ sind.^[118] Bei höheren Umsätzen flacht demzufolge der Verlauf der Kurve wieder ab, da die Reaktionsdiffusion geschwindigkeitsbestimmend wird. Die starke Verringerung von k_t zum Ende der Polymerisation beruht auf der Diffusionskontrolle von k_p und dem starken Abfall der Monomerkonzentration.

3.1.3.3. Kettenlängenabhängigkeit von k_t

Die Diffusionskontrolle der Terminierung geht auch von den reagierenden Makroradikalen selbst aus, da die Makroradikale mit steigender Kettenlänge in ihrer Beweglichkeit immer mehr eingeschränkt sind und somit langsamer diffundieren.^[119] Bei der Terminierung reagieren stets zwei Makroradikale mit unterschiedlicher Kettenlänge i und j mit dem kettenlängenabhängigen Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten $k_t^{i,j}$ miteinander. Dieser wird in der Literatur über drei verschiedene Modelle beschrieben, die den Einfluss von großen und kleinen Makroradikalen unterschiedlich gewichten: das geometrische Mittel (gm – engl.: geometric mean), das Diffusionsmittel (dm – engl.: diffusion mean) und das harmonische Mittel (hm – engl.: harmonic mean):^[120-122]

$$k_t^{i,j}(gm) = k_t^{1,1}(ij)^{-\alpha/2} \quad 3-25$$

$$k_t^{i,j}(dm) = \frac{1}{2} k_t^{1,1}(i^{-\alpha} + j^{-\alpha}) \quad 3-26$$

$$k_t^{i,j}(hm) = k_t^{1,1} \left(\frac{2 \cdot i \cdot j}{i + j} \right)^{-\alpha} \quad 3-27$$

Ausführliche Beschreibungen dieser Modelle können der Literatur entnommen werden.^[120-124] Die Gleichungen 3-25 bis 3-27 vereinfachen sich alle zu Gleichung 3-28, wenn nur Terminierung zwischen gleich großen Makroradikalen auftritt.

$$k_t^{i,j} = k_t^{1,1} i^{-\alpha} \quad 3-28$$

$k_t^{1,1}$ beschreibt den Geschwindigkeitskoeffizienten der Terminierung für zwei Startradikale mit der Kettenlänge 1. Der Exponent α , der Werte größer oder gleich 0 annehmen kann, beschreibt die Kettenlängenabhängigkeit von k_t . Je größer der Wert für α ist, desto stärker nimmt $k_t^{i,j}$ mit steigender Kettenlänge ab. Eine Weiterentwicklung aufgrund dieser Modelle stellt das von Smith et al. vorgeschlagene Composite Modell dar.^[125] Dabei wird der Einfluss von oligomeren und makromolekularen Radikalen auf die Verringerung in k_t unterschieden. Dafür werden eine Gleichung für oligomere Radikale mit dem Exponent α_s und eine Gleichung für Makroradikale mit dem Exponenten α_L eingeführt:

$$k_t^{i,i} = k_t^{1,1} i^{-\alpha_s} \quad i \leq i_c \quad 3-29$$

$$k_t^{i,i} = k_t^{1,1} i_c^{-\alpha_s + \alpha_L} i^{-\alpha_L} \quad i > i_c \quad 3-30$$

Der Wechsel von oligomeren zu makromolekularen Spezies erfolgt bei der Übergangskettenlänge i_c . Weitergehende Ausführungen zum Composite Modell sind in der Literatur zu finden.^[126,127]

Bei der Untersuchung von chemisch initiierten freien radikalischen Polymerisationen ist ausnahmslos der kettenlängengemittelte Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient zugänglich. Die Terminierungsgeschwindigkeiten aller möglichen Paarungen von Radikalgrößen werden dabei nur als Summe abgebildet. Infolgedessen wird der kettenlängengemittelte Geschwindigkeitskoeffizient $\langle k_t \rangle$, der in Gleichung 3-19 k_t ersetzt, über folgende Gleichung mit den kettenlängenabhängigen $k_t^{i,j}$ in Beziehung gebracht:^[128]

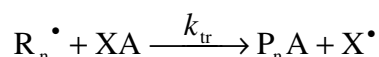
$$\langle k_t \rangle = \sum_{i=1} \sum_{j=1} k_t^{i,j} \cdot \frac{[R_i^\bullet] \cdot [R_j^\bullet]}{[R_n^\bullet]^2} \quad 3-31$$

wobei die Konzentration der Radikale mit den Kettenlängen i und j mit $[R_i^\bullet]$ bzw. $[R_j^\bullet]$ und die Gesamtradikalkonzentration im System mit $[R_n^\bullet]$ gegeben sind. Gleichung 3-31 gilt sowohl für stationäre als auch instationäre Bedingungen.

3.1.4. Transferreaktionen

In der idealen Polymerisationskinetik werden Transferreaktionen nicht berücksichtigt. Transfer zum Initiator, Monomer, Polymer, Lösungsmittel oder zu einem Kettenübertragungs-

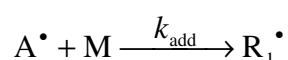
reagenz treten jedoch bei vielen Polymerisationen auf, was sich auf die resultierende MMV, die Polymerstruktur und somit auch auf die Eigenschaften des Polymers auswirkt. Bei Allyl- und Vinylacetatmonomeren tritt z. B. vermehrt Transfer zum Monomer auf.^[129] Beim Transfer wird ein wachsendes Makroradikal R_n^\bullet durch die Übertragung eines Atoms A von einem Molekül XA terminiert und bildet ein Polymer P_nA . Die Radikalkonzentration bleibt konstant, da ein Radikal X^\bullet aus dieser Reaktion hervorgeht.



Wenn XA dabei ein Kettentransferreagenz ist, wird das Zahlenmittel der Molmasse M_n deutlich verringert. Die Geschwindigkeit der Kettenübertragung r_{tr} wird wie folgt beschrieben:

$$r_{tr} = \frac{d[XA]}{dt} = k_{tr} \cdot [R_n^\bullet] \cdot [XA] \quad 3-32$$

wobei k_{tr} der Geschwindigkeitskoeffizient der Kettenübertragung und $[XA]$ die Konzentration des Kettenüberträgers sind. Das neu entstandene Radikal X^\bullet kann Monomer anlagern und bildet dann im ersten Schritt wieder ein Kettenstartradikal R_1^\bullet . Dabei kann sich der Wert des Geschwindigkeitskoeffizienten k_{add} jedoch von dem des Kettenstarts in Kapitel 3.1.1. unterscheiden.



Transferreaktionen zu Monomer und Polymer lassen sich selbst bei geschickter Wahl der Reaktionsbedingungen nie ganz vermeiden.

Im Gegensatz zu anderen Transferreaktionen wird beim intramolekularen Transfer zum Polymer die Anzahl an Polymerketten im System nicht erhöht. Die Molmasse des Polymers ändert sich dabei nicht signifikant. Es treten Kurzkettenverzweigungen (SCB – engl.: short chain branching) und Langkettenverzweigungen (LCB – engl.: long chain branching) auf, die sich auf die resultierenden Materialeigenschaften des Polymers erheblich auswirken. Dieses Phänomen wurde bisher hauptsächlich für Ethen- und Acrylatpolymerisationen beschrieben.^[130-133] Die Polymere und Makroradikale weisen labile Wasserstoffatome entlang der Ketten auf. SCBs entstehen, wenn ein Wasserstoffatom intramolekular transferiert wird. Dabei wird die Radikalfunktionalität vom Ende des Makroradikals durch Ausbildung eines

Sechsrings auf das δ -Kohlenstoffatom der Makroradikalkette übertragen. Langkettenverzweigungen treten bei intermolekularem Wasserstoffatomtransfer von einer toten Polymerkette zu einem Makroradikal auf. Die Radikalfunktion geht dabei auf die „Mitte“ der toten Polymerkette über. Die jeweils entstehenden Radikale werden auch als Mid-chain-Radikale (MCR – engl.: mid chain radical) bezeichnet. Durch Terminierung mit einem anderen Makroradikal oder anschließendem Wachstum am MCR entstehen Verzweigungen. Der Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient der Mid-chain-Radikale ist jedoch signifikant geringer als bei endständigen Makroradikalen.^[133,134]

3.2. Bestimmung der Copolymerisationsparameter und Geschwindigkeitskoeffizienten

3.2.1. Bestimmung der Copolymerisationsparameter

Zur umfassenden Beschreibung der Copolymerisationskinetik werden die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 unter der Annahme des Terminalmodells bestimmt. Die Abhängigkeit der Copolymerzusammensetzung vom Monomerverhältnis wird über Gleichung 3-9 beschrieben. Die Molenbrüche der Monomere in der Monomermischung f_1 und f_2 sind FT-IR-spektroskopisch zugänglich (Kapitel 5.1.1.). Die Anteile an Monomer im Copolymer F_1 und F_2 werden aus den jeweiligen ^{19}F -NMR-Spektren bestimmt (Kapitel 5.1.2.). Die nichtlineare Regression der Lewis-Mayo-Gleichung an die experimentell bestimmten f_1/F_1 -Wertepaare liefert die Copolymerisationsparameter.

3.2.2. Bestimmung von k_p mit PLP-GPC

Zur Bestimmung individueller Geschwindigkeitskoeffizienten k_p wird die von Olaj entwickelte PLP-GPC-Methode (Pulsaserpolymerisation-Gelpermeationschromatographie) verwendet,^[71,72] die hierfür auch von der IUPAC Working Party „Modeling of Polymerization Kinetics and Processes“ empfohlen wird.^[73] Dabei wird eine pulslaserinduzierte Polymerisation mit einer anschließenden GPC-Analyse des entstandenen Polymers kombiniert. Mit dieser Methode wurden bereits individuelle Geschwindigkeitskoeffizienten für viele Homo- und Copolymerisationen in Substanz und Lösung erfolgreich bestimmt.^[74]

Bei der PLP-GPC-Methode wird die Reaktionsmischung, die aus Monomer, Photoinitiator und eventuell Lösungsmittel besteht, einer Folge zeitlich äquidistanter Laserpulse ausgesetzt. Wenn ein Laserpuls auftrifft, entstehen augenblicklich Primärradikale aus dem Photoinitiator, die sofort beginnen, Monomer anzulagern. Die entstandenen Makroradikale haben eine hohe

Wahrscheinlichkeit mit den durch den darauffolgenden Puls neu gebildeten Primärradikalen zu terminieren. Folglich entstehen viele Polymermoleküle mit einer bestimmten, kinetischen Kettenlänge, was sich in der Molmassenverteilung niederschlägt. Der Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient k_p berechnet sich dann nach folgender Gleichung:

$$k_p = \frac{L_i}{i \cdot [M] \cdot t_0} \quad 3-33$$

Dabei ist t_0 die Dunkelzeit zwischen zwei Pulsen und L_i (mit $i = 1, 2, 3, \dots$) der Polymerisationsgrad, der sich durch Kettenwachstum im Zeitraum t_0 ergibt. Es wurde von Olaj et al. und van Herk et al. gezeigt, dass sich der Polymerisationsgrad L_1 aus der Position des Wendepunkts auf der niedermolekularen Seite der MMV ergibt.^[71,135] Dabei gilt $L = M_{WP}/M_M$ mit der Molmasse M_{WP} am Wendepunkt und der Monomermolmasse M_M . Der Wendepunkt M_{WP} ist das erste Maximum in der ersten Ableitung der MMV nach der Molmasse. Die Existenz weiterer Maxima in der Ableitung bei einem doppelten oder dreifachen Wert von M_{WP} ist ein Konsistenzkriterium für die Anwendbarkeit der PLP-GPC-Methode. Diese vielfachen Kettenlängen ergeben sich, wenn Makroradikale erst beim Auftreffen eines dritten oder vierten Pulses bei dem Vielfachen i der Zeit t_0 terminieren. Das Auftreten weiterer Wendepunkte ist demnach Voraussetzung für die Berechnung verlässlicher Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten, um sicherzustellen, dass die Struktur der MMV auch tatsächlich durch die pulsweise Initiierung hervorgerufen wird.^[136] Deshalb werden im Rahmen dieser Arbeit meist nur Molmassenverteilungen zur Berechnung von k_p herangezogen, die mindestens zwei Wendepunkte erkennen lassen, bei denen M_1/M_2 zwischen 0.4 und 0.6 liegt. Die Unabhängigkeit von k_p von der Pulsfolgerate ν und der Energie der Laserpulse sind weitere Konsistenzkriterien.^[136-138] Außerdem sollte sich der ermittelte k_p -Wert durch Variation der Photoinitiatorkonzentration nicht ändern. Jedoch wird die Form der MMV über die resultierende Radikalkonzentration beeinflusst, z. B. wird bei verringerter Initiatorkonzentration mehr hochmolekulares Polymer gebildet. Um eine optimal PLP-strukturierte MMV zu erhalten, muss wie in Abbildung 3-3(a) ein optimales Verhältnis von Wachstums- zu Abbruchreaktionen über die Wahl der Reaktionsbedingungen eingestellt werden, wie z. B. Photoinitiatorkonzentration, Energie der Laserpulse und Laserpulsfolgerate. Wenn zu wenig (Abbildung 3-3(b)) oder zu viel Terminierung (Abbildung 3-3(c)) während des PLP-Experiments stattfindet, kann keine PLP-strukturierte MMV erhalten werden.^[139]

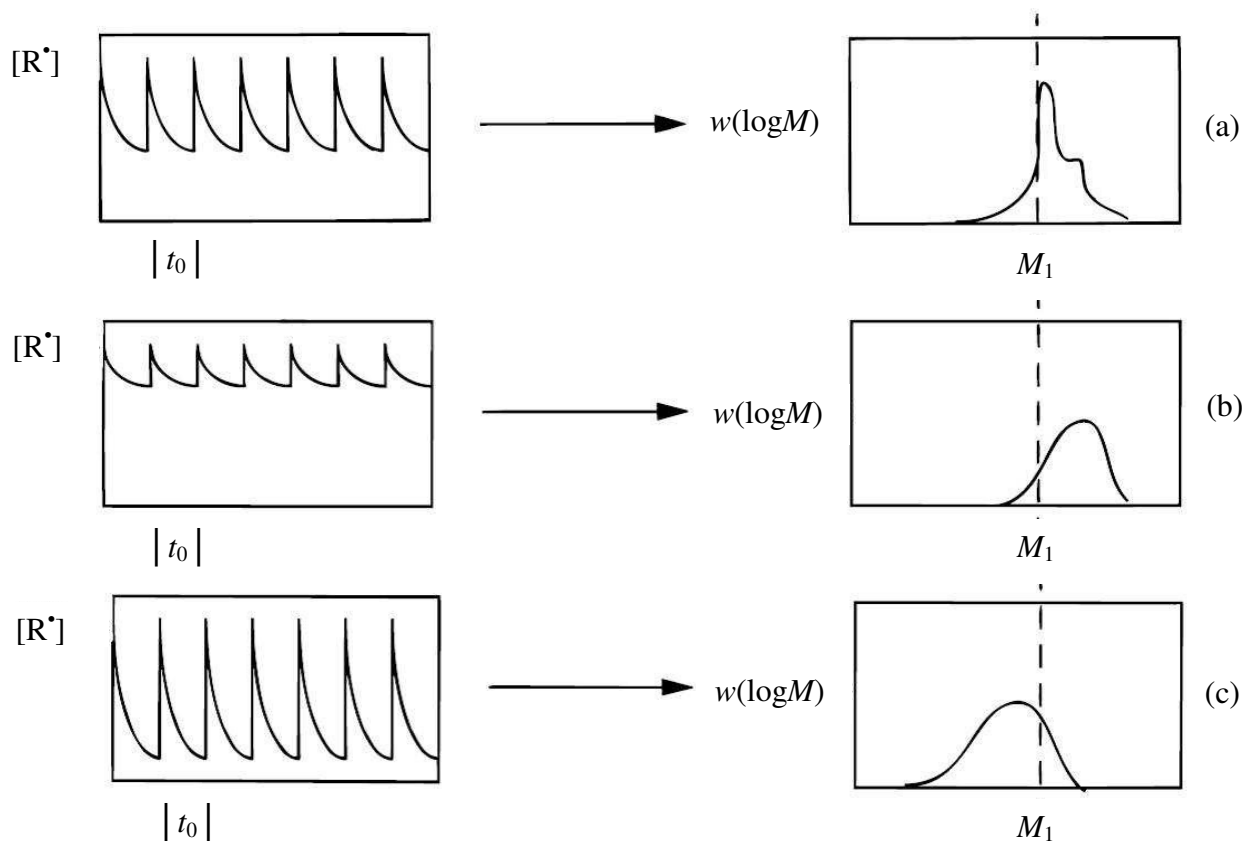


Abbildung 3-3: Schematische Darstellung zum Einfluss der Terminierungshäufigkeit auf die PLP-Strukturierung der MMV: (a) optimales Verhältnis von Wachstum zu Terminierung, (b) zu wenig Terminierung (engl.: low termination limit), (c) zu viel Terminierung (engl.: high termination limit).^[139]

3.2.3. Bestimmung von $\langle k_t \rangle$ aus chemisch initiierten Polymerisationen

Zur Bestimmung des kettenlängengemittelten Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten $\langle k_t \rangle$ aus chemisch initiierten Copolymerisationen werden die Monomerkonzentrationen $[M]$ FT-IR-spektroskopisch verfolgt. Aus der Spektrenserie kann über die Integration des jeweiligen Peaks des Comonomers der Monomerumsatz bzw. die Monomerkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit berechnet werden. Die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit $r_{Br} = -d[M]/dt$ kann für jeweils aufeinander folgende Umsatzintervalle oder für den linearen Bereich zu Beginn der Polymerisation bestimmt werden.

Bei Anwendung der idealen Polymerisationskinetik und unter Annahme von Quasi-stationarität der Radikalkonzentration ergibt sich folgende Gleichung für die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit r_{Br} aus den Gleichungen 3-1, 3-4 und 3-19:

$$r_{Br} = -\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p}{\sqrt{k_t}} \cdot \sqrt{f \cdot k_d \cdot [I]} \cdot [M] \quad 3-34$$

Bei Kenntnis oder möglicher Abschätzung der Initiatoreffektivität f und des Geschwindigkeitskoeffizienten für den Initiatorzerfall k_d kann das Produkt $k_p \cdot k_t^{-0.5}$ aus Gleichung 3-34 bestimmt werden. Wenn für das untersuchte System k_p aus PLP-GPC-Experimenten bekannt ist, kann dadurch auch der individuelle Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient k_t berechnet werden. Die momentane Initiatorkonzentration $[I]$ im jeweiligen Umsatzintervall kann in Abhängigkeit von der Startinitiatorkonzentration $[I]_0$ über die integrierte Form des Geschwindigkeitsgesetzes für den thermischen Initiatorzerfall erhalten werden:

$$[I] = [I]_0 \cdot e^{-k_d \cdot t} \quad 3-35$$

3.3. Bestimmung absoluter Molmassen

Zur Bestimmung des individuellen Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten k_p müssen die absoluten Molmassen bekannt sein. Die gängige GPC-Anlage nutzt zur Bestimmung der Molmassenverteilung einen RI-Detektor (engl.: refractive index – Brechungsindex). Eng verteilte Polystyrol (PS)- bzw. Polymethylmethacrylat (PMMA)-Standards werden zur konventionellen Kalibrierung der GPC-Säulen verwendet. Über die erhaltene Kalibrationskurve kann die Molmasse aus dem gemessenen Elutionsvolumen V_e bestimmt werden. Da es sich bei der GPC um eine Größenausschlusschromatographie handelt, werden die Polymere nach ihrer Größe und nicht nach ihrer Molmasse getrennt. Polymere können daher trotz identischer Molmassen bei verschiedenen Volumina eluiert werden. Damit werden für Polymere, die sich in ihrer chemischen Konstitution von den genutzten Polymerstandards unterscheiden, über die konventionelle Kalibrierung nur relative Molmassen zugänglich.

Sind für das zu untersuchende Polymer keine Standards erhältlich, kann das Prinzip der universellen Kalibrierung herangezogen werden, um dennoch absolute Molmassen zu bestimmen. Dieses Prinzip beruht auf der Annahme von Benoit, dass die GPC die Polymere nach ihrem hydrodynamischen Volumen auftrennt, das proportional zum Produkt aus Molmasse M und intrinsischer Viskosität $[\eta]$ ist.^[140] Für die Untersuchung zweier unterschiedlicher Polymere unter gleichen Bedingungen gilt deshalb:

$$M_1 \cdot [\eta_1] = M_2 \cdot [\eta_2] \quad 3-36$$

Bei Verwendung der Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada-Gleichung, die im Folgenden nur als Mark-Houwink-Gleichung bezeichnet wird:^[141,142]

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad 3-37$$

mit den Mark-Houwink-Parametern (MH-Parametern) a , dessen Wert von der geometrischen Gestalt des Polymers in Lösung abhängt, und K , einer Viskositätskonstante, gilt folgende Gleichung für die universelle Kalibrierung:^[143]

$$\log(M_p) = \frac{1}{1+a_p} \cdot \log \frac{K_s}{K_p} + \frac{1+a_s}{1+a_p} \cdot \log(M_s) \quad 3-38$$

Alle Größen mit dem Index P beziehen sich dabei auf das zu untersuchende Polymer und alle Größen mit dem Index S auf die engverteilten Polymerstandards. Bei Kenntnis der MH-Parameter für beide Polymere im verwendeten Lösungsmittel bei der entsprechenden Temperatur kann die absolute Molmasse M_p schließlich aus der gemessenen, relativen Molmasse M_s berechnet werden.

Für viele Kombinationen von Polymer, Lösungsmittel und Temperatur sind die MH-Parameter jedoch nicht bekannt. Um das Prinzip der universellen Kalibrierung trotzdem zu nutzen, können diese Parameter mit Hilfe einer GPC-Anlage, die mit einem online-Viskositätsdetektor und einem RI-Konzentrationsdetektor (Kapitel 4.1.3.) ausgestattet ist, bestimmt werden.^[144] Dazu werden zunächst eng verteilte Polymerstandards mit beiden Detektoren vermessen. Die Kenntnis der absoluten Molmasse und der intrinsischen Viskosität bei bestimmten Elutionsvolumina führt zu einer universellen Kalibrationskurve, die auch für andere Polymere gültig ist. Bei der GPC-Messung einer unbekannten, breit verteilten Polymerprobe wird bei Kenntnis der genauen Konzentration der Verlauf der intrinsischen Viskosität $[\eta]$ mit dem Elutionsvolumen V_e errechnet. Über die universelle Kalibrationskurve wird somit die absolute Molmasse M an jedem Punkt zugänglich. Die doppelt logarithmische Mark-Houwink-Auftragung (MH-Auftragung) der ermittelten absoluten Molmasse M gegen die gemessene intrinsische Viskosität $[\eta]$ basierend auf Gleichung 3-37 liefert die Parameter a und K .

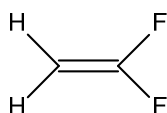
Die direkte Bestimmung absoluter Molmassen wäre zudem durch die Kombination eines RI-Konzentrationsdetektors mit einem Lichtstreuendetektor möglich.^[145] Darauf wird im Weiteren nicht eingegangen, da kein Lichtstreuendetektor zur Verfügung stand.

4. EXPERIMENTELLE METHODEN

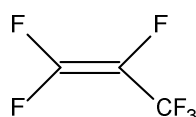
4.1. Chemikalien

4.1.1. Monomere

Die Monomere Vinylidenfluorid (VDF, 99 %, 3M/Dyneon) und Hexafluorpropen (HFP, 99 %, 3M/Dyneon) werden ohne vorherige Aufreinigung verwendet.



VDF



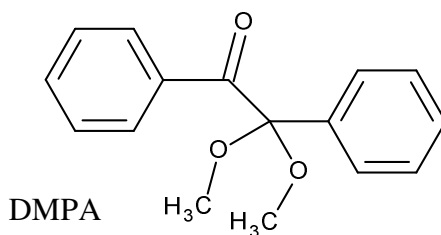
HFP

4.1.2. Kohlendioxid

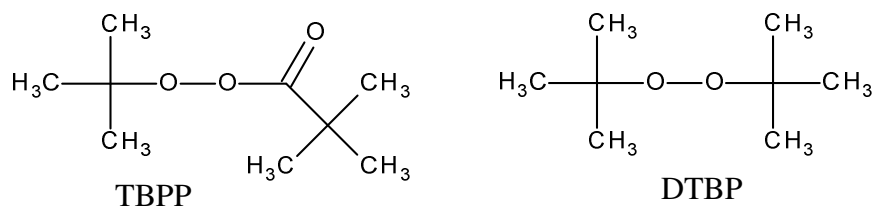
Kohlendioxid (CO₂, grade 3, Air Liquide und grade 4.5, Westfalengas) wird direkt bei überkritischen Bedingungen als Lösungsmittel für Polymerisationen eingesetzt.

4.1.3. Initiatoren

Der unter UV-Licht zerfallende Photoinitiator 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon (DMPA, 99 %, Acros) wird ohne Reinigung für PLP-Experimente und zum Spülen der Hochdruckapparatur (Kapitel 4.2.2., Abbildung 4-2) verwendet.



Für chemisch initiierte Copolymerisationen werden die thermisch zerfallenden Initiatoren *tert*-Butylperoxypivalat (TBPP, 75%ige Lösung, Trigonox 25 C75, AKZO Nobel) und Di-*tert*-Butylperoxid (DTBP, 99%ige Lösung, Trigonox B, AKZO Nobel) direkt verwendet. Angesichts der aus der Literatur bekannten druck- und temperaturabhängigen Zerfallsgeschwindigkeitskoeffizienten wird hier TBPP für Experimente unter 80 °C und DTBP für Experimente über 80 °C eingesetzt.^[146,147]



4.1.4. Lösungsmittel

Die Lösungsmittel Aceton (99.9 %, VWR) und Pentan (99 %, VWR) werden zu Aufreinigungsprozessen direkt eingesetzt. Aceton-d₆ (100 %, Eurochem) wird als Lösungsmittel für NMR verwendet. Dimethylacetamid (DMAc, 99.9 %, Merck) wird als Laufmittel in der GPC genutzt.

4.1.5. Andere Chemikalien

Lithiumbromid (LiBr, 99 %, Riedel-de Haën) wird als Salzzusatz im Laufmittel für die GPC, Toluol (99 %, VWR) als interner Standard im GPC-Probenlösungsmittel und n-Heptan (99 %, VWR) als Druckmedium in der pneumatischen HPLC-Pumpe für den Autoklaven verwendet.

4.2. Geräte

4.2.1. Optische Hochdruckzelle

Polymerisationen unter hohem Druck, die entweder in-line spektroskopisch untersucht oder mit Laserstrahlung initiiert werden sollen, werden in einer optischen Hochdruckzelle durchgeführt. Das Material der optischen Fenster muss dafür im IR-Bereich bzw. im UV-Bereich der verwendeten Laserwellenlänge hochtransparent sein und genügend hohen Drücken standhalten.

Die Schnittdarstellung in Abbildung 4-1 veranschaulicht den Aufbau einer solchen optischen Hochdruckzelle, die maximal einem Druck von 3500 bar und einer Temperatur von 350 °C standhalten kann. Der Zellkörper (Werkstoff RGT 601, Werkstoffnr. 24 668, Arbed Saarstahl) ist hohlzylindrisch gefertigt. Er besitzt eine Länge von 100 mm, einen Außendurchmesser von 80 mm und einen Innendurchmesser von 22 mm. An jeder der beiden Öffnungen wird ein konischer Stempel (5) (Werkstoffnr. 24 668, Arbed Saarstahl) zur Abdichtung eingesetzt, der mittels eines Flansches (2) (Werkstoffnr. 24 668, Arbed Saarstahl) mit sechs Schrauben (1) (Werkstoffnr. 24 669, Arbed Saarstahl) an den Zellkörper gedrückt wird. Die Dichtung beruht auf den unterschiedlichen Öffnungswinkeln der Konen (75°) und Stempel (78°), wodurch die

Innenkante der Öffnung gegen die Konusfläche des Stempels drückt. Durch Verwendung unterschiedlich langer Stempel kann die optische Schichtlänge zwischen 0.38 und 1.4 cm variiert werden.

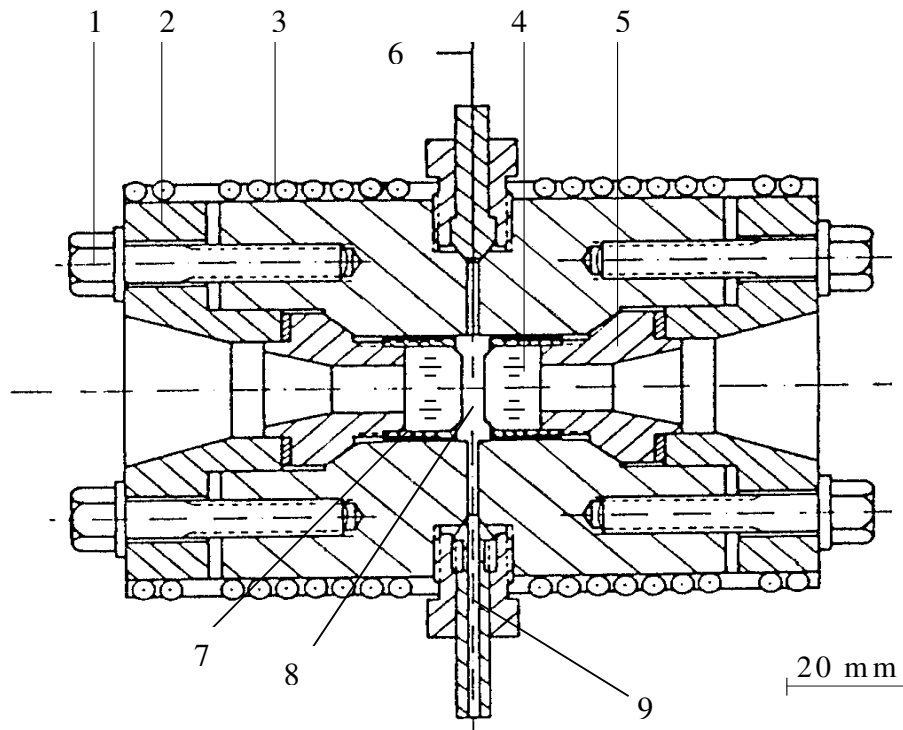


Abbildung 4-1: Optische Hochdruckzelle mit Schrauben (1), Flansch (2), Heizschalen (3), Hochdruckfenster (4), Stempel (5), ummanteltes Thermoelement (6), Überwurfkappe (7), justierbare optische Schichtlänge (8) und Hochdruckkapillare (9).^[148]

Neben der zylindrischen Bohrung besitzt der Zellkörper vier Seitenbohrungen (Durchmesser 1.5 mm) senkrecht zur Zylinderachse. Es werden eine Hochdruckkapillare (9) (Außendurchmesser 1/4 Zoll, Innendurchmesser 1/16 Zoll) mit einem Ventil V6 (siehe Abbildung 4-2) zum Befüllen der Zelle und ein ummanteltes Thermoelement (6) (Nickelchrom gegen Nickel, CIA S250, CGC-Asthom) zur direkten Messung der Temperatur im Reaktionsgemisch angeschlossen. Die beiden restlichen Bohrungen werden mit Blindstopfen verschlossen. An einem Flansch wird eine Metallplatte mit Holzgriff, die in der Mitte ein kreisförmiges Loch besitzt, befestigt. Die Hochdruckzelle wird in einem Zellhalter so positioniert, dass Laserstrahlung bzw. IR-Strahlung das Zellinnere durchstrahlen kann.

Die Hochdruckfenster (4) bestehen aus synthetischem Saphirkristall oder Siliziumkristall (Durchmesser 18 mm, Höhe 10 mm, UV-grade, Korth Kristalle). Saphirfenster sind bei

Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ zwischen 2000 bis 50 000 cm^{-1} bzw. Wellenlängen zwischen 200 und 5000 nm transparent. Siliziumfenster zeigen dagegen eine gute Durchlässigkeit für Licht im IR-Bereich zwischen 1500 und 8000 cm^{-1} und sind somit für das menschliche Auge lichtundurchlässig. Die beiden Fenster werden nach dem Poulter-Prinzip der Selbstabdichtung^[149] gegen die Auflageflächen der Stempel abgedichtet und mit Überwurfkappen (7) befestigt. Alle Dichtflächen sind optisch poliert. Aufgrund des hohen Drucks in der Zelle wird das Fenster gegen den Stempel gepresst. Um dabei Oberflächenunebenheiten auszugleichen, wird ein 12 μm dicker PTFE-Folienring zwischen Fenster und Stempel positioniert. Über die Wahl der Stempellänge kann die optische Schichtlänge (8) in der Zelle eingestellt werden.

Die Hochdruckzelle wird über zwei Heizschalen (3), die dicht am Zellkörper anliegen, beheizt. Sie bestehen aus beschichteten Heizwiderstandsleitungen (CGC-Asthom), die in eine Messingmatrix eingebettet sind. Die Temperatur in der Hochdruckzelle wird über ein ummanteltes Thermoelement (6) gemessen und über einen PID-Controller (Eurotherm 815) geregelt.

4.2.2. Hochdruckstand

Der genutzte Druckstand zur Herstellung der Reaktionsmischung wird in Abbildung 4-2 schematisch gezeigt. Hierbei handelt es sich um eine modifizierte Variante eines in der Literatur detailliert beschriebenen Druckstands, der zur Herstellung von Reaktionsmischungen von flüssigen Monomeren mit CO_2 verwendet wird.^[150]

Bei Verwendung von thermisch zerfallendem Initiator wird dieser in den Glastrichter mit Septum (G) gefüllt und dann unter Vakuum in den Autoklaven (A) überführt. Mittels der dazugehörigen pneumatischen Pumpe (P) kann entweder VDF, HFP oder CO_2 in der Spindelpresse (S) komprimiert werden, deren Volumen manuell einstellbar ist. Nachdem die gewünschten Mengen an HFP, VDF und CO_2 portionsweise in den Autoklaven überführt wurden, wird die Mischung für eine Stunde bei 350 bar und 5 °C gerührt, um eine homogene Mischung zu erhalten. Die vorgeheizte optische Hochdruckzelle (HZ) wird an den Druckstand am Ventil V1 angeschlossen und mit der Mischung befüllt. Dabei wird der Druck mit Hilfe der HPLC-Pumpe konstant auf 350 bar gehalten, um eine Entmischung zu verhindern. Der gewünschte Druck in der Hochdruckzelle wird manuell mit der Spindelpresse eingestellt. Bei chemisch initiierten Experimenten ist die Hochdruckzelle bereits beim Befüllungsvorgang in der Probenkammer des FT-IR Spektrometer platziert. Bei PLP-Experimenten wird die Zelle

nach dem Befüllen vom Hochdruckstand abgekoppelt und in der Probenkammer des Lasers justiert. Der Druck in der Hochdruckzelle wird durchgängig über einen Druckaufnehmer (P3MB, HBM) gemessen.

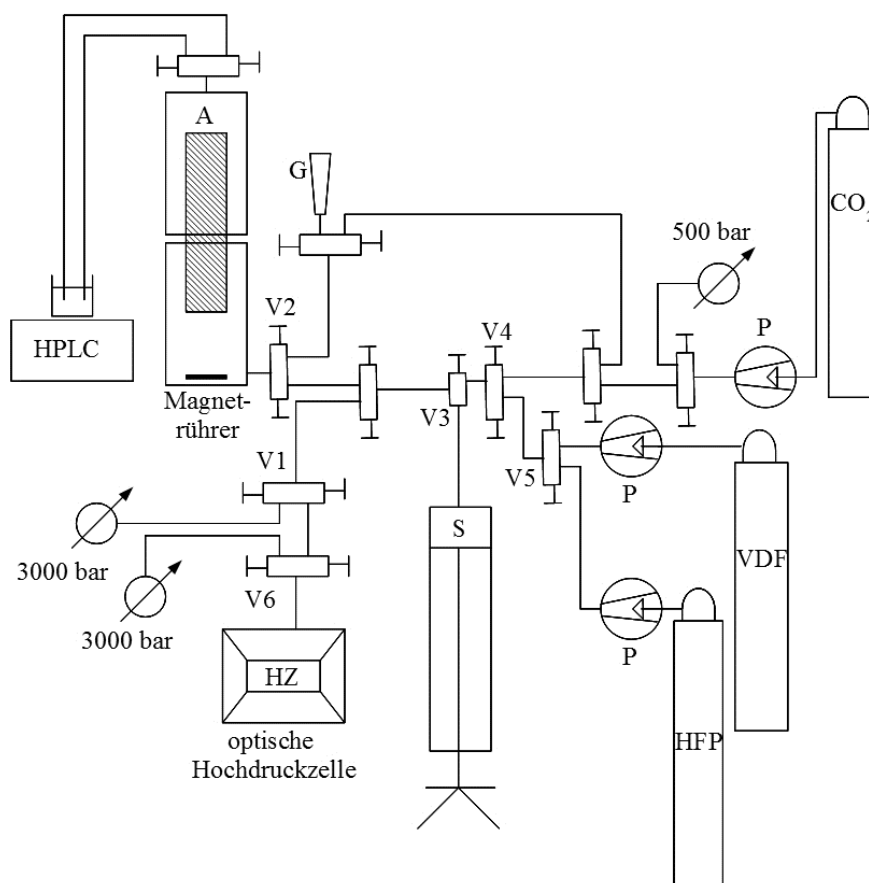


Abbildung 4-2: Hochdruckstand bestehend aus einem Glastrichter mit Septum für flüssige Komponenten (G), einem Mischautoklaven mit Magnetrührer (A), einer manuellen Spindelpresse (S), Gasflaschen mit CO₂, VDF und HFP, Pumpen zur Gaskomprimierung (P), einer HPLC-Pumpe, verschiedenen Zweiwegeventilen (V1-V6) und der angeschlossenen Hochdruckzelle (HZ).

4.2.3. Hochdruckmischautoklav

In Abbildung 4-3 ist der Mischautoklav, der zur Homogenisierung der Reaktionsmischung genutzt wird, schematisch wiedergegeben. Der Autoklav besitzt ein Maximalvolumen von 100 cm³ und hält einem Maximaldruck von 500 bar stand. Zum Rühren der Reaktionsmischung ist ein Magnetrührer im Inneren platziert. Das Volumen des Autoklaven ist mit der angeschlossenen pneumatischen HPLC-Pumpe (Knaur) über einen Stempel variierbar. Der Stempel ist über eine Packung gegen den Autoklaven abdichtet. An der Unterseite des

Autoklaven befindet sich ein Flansch mit einer Bohrung als Ein- und Auslass. Ein Ring aus PTFE dichtet den Flansch gegen den Autoklaven ab. Mit Hilfe eines angeschlossenen Kryostaten (Haake, K20) wird die Mischung im Inneren über den angeschweißten Kühlmantel auf einer Temperatur von 5 °C gehalten, um eine vorzeitige Polymerisation zu unterbinden.

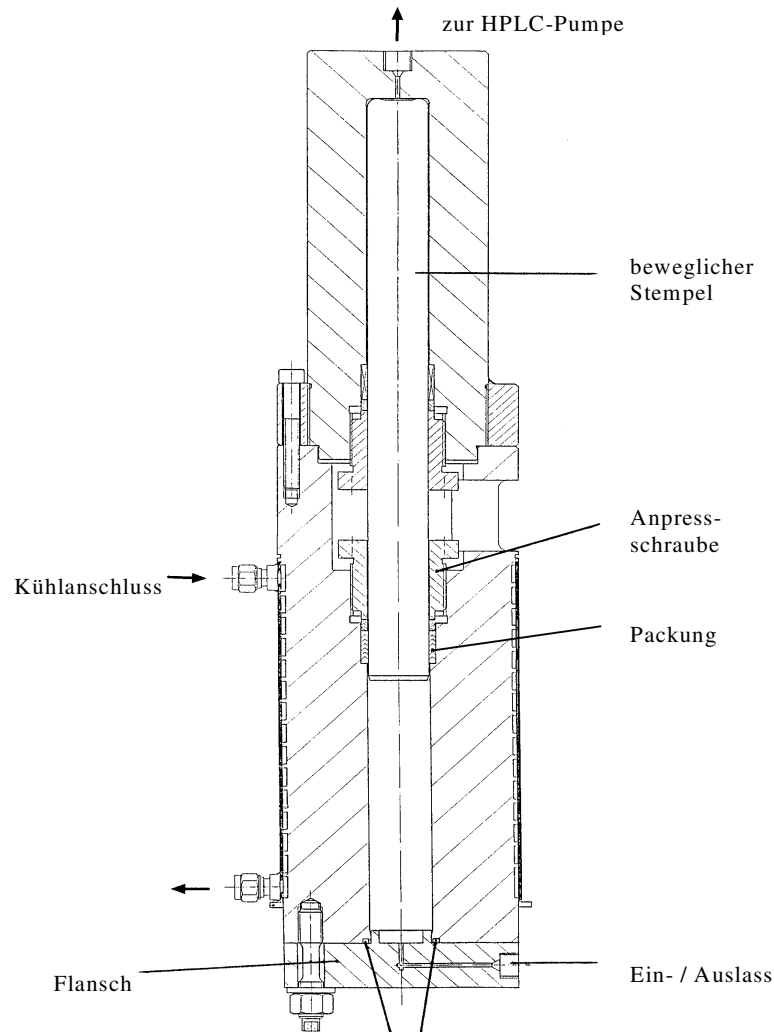


Abbildung 4-3: Hochdruckmischautoklav.^[151]

4.2.4. Laser

Die PLP-Experimente wurden mit einem gepulsten Lab Series Nd:YAG Laser (Spectra-Physics), der Licht mit einer Wellenlänge von 355 nm erzeugt, durchgeführt. Dabei werden Pulsfolgenraten von 10, 25, 50 und 100 Hz verwendet und die Pulsenergie wird zwischen 1 und 8 mJ variiert.

Ein Excimerlaser ExiStar XS 500 (Coherent), der bei einer Wellenlänge von 351 nm betrieben wird, wurde ebenfalls für PLP-Experimente verwendet. Die maximale Pulsfolgenrate

des Excimerlasers beträgt 500 Hz und die Pulsenergie kann zwischen 2 und 5 mJ variiert werden. Sowohl Strahlung mit einer Wellenlänge von 351 nm als auch von 355 nm regt den Zerfall des Photoinitiators DMPA an.

4.2.5. IR-Spektrometer

Die FT-IR-Spektren werden mit einem Bruker Vertex 70 Spektrometer im Wellenzahlbereich von 1500 bis 8000 cm^{-1} und einer Auflösung von 2 cm^{-1} aufgenommen. Das Spektrometer ist mit einer Halogenlampe als Lichtquelle, einem mit Silicium beschichteten Calciumfluoridstrahlenteiler und einem stickstoffgekühlten InSb-Detektor ausgestattet. Für die Interferogramme werden abhängig von den Zeitintervallen 10 bis 30 Scans coaddiert. Die Datenverarbeitung erfolgt mit der Software OPUS 6.5.

4.3. Charakterisierungsmethoden

4.3.1. Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Molmassenverteilungen der Polymere werden mittels einer Gelpermeationschromatographie bestimmt. Die Apparatur setzt sich aus einer Agilent 1200 HPLC-Pumpe, einem Agilent RI-Detektor und einem Viskositätsdetektor (ETA 2010, WEG Dr. Bures) zusammen. Die beiden Detektoren sind auf 35 °C temperiert. Die Flussrate ist 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Die GPC-Analyse erfolgt mit DMAc als Elutionsmittel mit 0.1 Gew.-% Lithiumbromid bei 45 °C. Die verwendeten Säulen sind: zwei PSS GRAM analytical 3000 Å Säulen (10 μm Partikelgröße, 8 x 300 mm) und eine PSS GRAM analytical 100 Å Säule (10 mm Partikelgröße, 8 x 300 mm). Die universelle und konventionelle Kalibrierung wird mit Hilfe von engverteilten Polystyrolstandards (Molmasse zwischen 700 und $1.7\cdot 10^6$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, PSS) erstellt. Toluol wird als interner Standard verwendet.

Die Konzentrationen für Proben, deren GPC-Messungen zur Bestimmung der MH-Parameter a und K herangezogen werden sollen, werden genau eingewogen. Die Konzentrationen liegen dabei zwischen 4 und 5 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. Für die Datenerfassung und Analyse wird die Software PSS-WinGPC für Windows genutzt.

4.3.2. Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Es werden ^{19}F -NMR-Spektren mit einem Bruker *Avance* 300 Spektrometer (300 MHz) bei Raumtemperatur gemessen. Aceton- d_6 wird als Lösungsmittel genutzt. Die Spektren werden mit dem Programm TopSpin ausgewertet.

4.3.3. Elementaranalyse (EA)

Elementaranalysen werden mit einem Vario EL II Gerät der Firma Elementar angefertigt. Die Messungenauigkeiten liegen für Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bei unter 0.5, 3.0 bzw. 2.0 %.

4.4. Durchführung der Experimente

4.4.1. Herstellung der Reaktionsmischungen

Die Reaktionsmischungen bestehend aus VDF, CO₂ und eventuell HFP wurden unter Nutzung des Hochdruckstands (siehe Kapitel 4.2.2., Abbildung 4-2) hergestellt. Die benötigten Volumina für die Herstellung von Reaktionsmischungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen sind in Tabelle 4-1 aufgeführt.

Tabelle 4-1: Benötigte Volumina an HFP, VDF und CO₂ zur Herstellung von Reaktionsmischungen unterschiedlicher Zusammensetzung.

f_{HFP} (FT-IR Messung)	$w(\text{CO}_2)$ / Gew.-%	$V(\text{HFP})$ / mL ($p = 200$ bar)	$V(\text{VDF})$ / mL ($p = 350$ bar)	$V(\text{CO}_2)$ / mL ($p = 350$ bar)
0	60	0	32.0	29.6
0.19	59	10.0	29.8	40.0
0.29	59	10.0	21.5	36.0
0.35	59	16.0	18.3	37.3
0.45	56	16.0	14.3	34.0
0.55	56	16.0	10.0	32.0
0.69	55	16.0	6.4	26.6

Zu Beginn wird im gesamten Druckstand Vakuum (10^{-3} mbar) von Ventil V1 bis Ventil V4 (oben) und V5 angelegt; Ventil V1 wird einseitig verschlossen.

Bei chemisch initiierten Copolymerisationen wird sodann der flüssige Initiator in den Glas-trichter G gefüllt und unter Vakuum über das gegen die übrige Apparatur einseitig geschlossene Ventil V2 in den Autoklaven überführt. Bei Mischungen für PLP-Experimente und Konzentrationsmessungen wird kein Initiator im Druckstand hinzugegeben.

HFP, CO₂ und VDF werden portionsweise in den Autoklaven überführt. Dazu wird bei vollständig geschlossenem Ventil V2 und geöffnetem Ventil V3 eine Komponente mit der dazugehörigen Pumpe (P) auf einen gewünschten Druck im Druckstand komprimiert, sodann das Ventil V3 geschlossen und die Komponente über Ventil V2 in den Autoklaven (A)

überführt. Die Menge an HFP, VDF oder CO₂ wird dabei über die zuvor eingestellte Öffnung der Spindelpresse reguliert. Restliches Gas im Hochdruckstand wird jeweils mit der Spindelpresse in den Autoklaven nachgedrückt.

Zuerst wird das Monomer HFP auf 200 bar komprimiert und in den Autoklaven (A) überführt. Eine erste Portion CO₂ wird dann auf 350 bar komprimiert und ebenfalls in den Autoklaven gegeben, was gleichzeitig restliches HFP aus dem Druckstand in den Autoklaven mitreißt. Anschließend werden analog Portionen von VDF und restliche Portionen von CO₂ jeweils auf 350 bar komprimiert und in den Autoklaven überführt. Bei VDF-Homopolymerisationen wird zuerst VDF komplett in den Autoklaven überführt, ehe CO₂ folgt.

Die Mischung bestehend aus VDF, CO₂ und ggf. HFP und Initiator wird im Autoklaven für eine Stunde bei 350 bar und 5 °C gerührt, um eine homogene Reaktionsmischung zu gewährleisten. Die hergestellten Mischungen (siehe Tabelle 4-1) reichen bei der verwendeten Schichtlänge für drei PLP-Experimente oder zwei chemisch initiierte Copolymerisationen.

4.4.2. PLP-GPC-Experimente

PLP-GPC-Experimente zur Bestimmung von k_p werden sowohl für VDF-Homopolymerisationen als auch für VDF-HFP-Copolymerisationen in überkritischem Kohlendioxid durchgeführt. Dabei werden Temperatur, Druck, CO₂-Gehalt, Initiatorkonzentration und Pulsfolgerate sowie zusätzlich bei den Copolymerisationen die Comonomerzusammensetzung f_{HFP} variiert.

Für PLP-Experimente werden im UV-Bereich transparente Saphirfenster in die Hochdruckzelle eingebaut. Aufgrund seiner guten Löslichkeit in einer Mischung aus VDF, HFP und CO₂ wird DMPA als Photoinitiator genutzt. Im Gegensatz zu Benzoin zeigt DMPA weniger Nebenreaktionen beim Initiierungsprozess.^[152] Es wird eine Stammlösung von festem DMPA in Aceton hergestellt. Mit einer Spritze wird so viel Stammlösung durch eine Seitenbohrung in die Hochdruckzelle gegeben, dass später die in der Reaktionsmischung gewünschte Initiatorkonzentration erreicht wird. Die Konzentrationen an Photoinitiator in der Reaktionsmischung lagen zwischen 0.004 und 0.400 mol·L⁻¹. Anschließend wird die Seitenbohrung verschlossen und die Hochdruckzelle über das fest an die Kapillare angeschlossene Ventil V6 an den Druckstand (Abbildung 4-2) angeschlossen. Die Hochdruckzelle wird über Ventil V6 für 15 min evakuiert (10⁻³ mbar) und gleichzeitig auf die gewünschte Reaktionstemperatur geheizt. Anschließend wird Ventil V6 geschlossen und statt

des Vakuumschlauchs ein Druckaufnehmer angeschlossen. Zum Einfüllen der Reaktionsmischung wird diese zuerst vom Autoklaven in die Spindelpresse im Druckstand überführt. Die Ventile V1 und V6 werden geöffnet und die Reaktionsmischung strömt in die Hochdruckzelle. Der Druck wird währenddessen über die HPLC-Pumpe bei 350 bar relativ konstant gehalten, um eine Entmischung zu verhindern. Dann wird zügig Ventil V2 geschlossen und der gewünschte Reaktionsdruck mit der Spindelpresse manuell eingestellt.

Die Zelle wird vom Druckstand abgekoppelt und in der Probenkammer des Lasers justiert. Es werden Pulsfolgeraten von 10 bis 500 Hz verwendet und die Bestrahlungszeit wird so gewählt, dass der Umsatz unter 5 % bleibt. Nach Beendigung des Experiments wird der Druck abgelassen. Dies führt zu einer sofortigen Unterbindung jedweder Postpolymerisation, da die Monomere VDF und HFP zusammen mit dem Lösungsmittel CO₂ als Gase entweichen. Nach Öffnen eines Flansches kann das entstandene Polymer aus der Zelle entnommen und in der GPC-Anlage vermessen werden.

4.4.3. Polymersynthese für die Bestimmung der Mark-Houwink-Parameter und der Copolymerzusammensetzung

Polymere für die Bestimmung von MH-Parametern mit der GPC und der Copolymerzusammensetzung mit NMR-Spektroskopie oder Elementaranalyse werden mit PLP-Experimenten bei 60 °C und Drücken zwischen 1000 und 1100 bar hergestellt. Für PLP-Experimente mit hohen HFP-Gehalten über 29 mol% in der Reaktionsmischung wird eine Pulsfolgerate von 100 Hz genutzt. Für PLP-VDF-Homopolymerisationen bzw. für PLP-Copolymerisationen mit geringem HFP-Gehalt wird eine Pulsfolgerate von 500 Hz verwendet. Es werden keine thermisch initiierten Polymerisationen bis zu höheren Umsätzen durchgeführt, um Nebenreaktionen während der Polymerisation zu unterbinden und eine Zusammensetzungsdrift in den Copolymeren zu verhindern. Es werden folgende Comonomermischungen verwendet: $f_{\text{HFP}} = 0, 0.19, 0.29, 0.35, 0.45, 0.55$ und 0.69 .

Die erhaltenen Polymere müssen nicht mehr von Monomer- oder Lösungsmittelresten befreit werden, da diese beim Ablassen des Drucks als Gase entweichen. Jedoch muss nicht umgesetzter Initiator aus dem Feststoff entfernt werden. Die Copolymere werden daher zur Reinigung mehrmals in geringen Mengen Aceton gelöst und in Pentan ausgefällt. Polyvinylidenfluorid (PVDF) ist nicht vollständig in Aceton löslich und wird daher nur mit Pentan gewaschen. Schließlich werden die Polymere im Hochvakuum (10^{-3} mbar) getrocknet.

4.4.4. Chemisch initiierte Copolymerisationen

Chemisch initiierte Copolymerisationen werden für VDF und HFP in 56 bis 59 Gew.-% scCO₂ durchgeführt. Als thermisch zerfallender Initiator wird für Experimente bei 45, 60 und 75 °C TBPP und für 90 °C DTBP genutzt. Die Reaktionsmischung wird wie in Kapitel 4.4.1. beschrieben hergestellt. Die Hochdruckzelle wird mit im IR-Bereich transparenten Siliziumfenstern versehen. Die Zelle wird in die Probenkammer des FT-IR-Spektrometers gestellt und über eine lange Kapillare am Ventil V1 (Abbildung 4-2) mit dem Druckstand verbunden. Die Hochdruckzelle wird für 15 min evakuiert (10^{-3} mbar) und gleichzeitig auf die gewünschte Reaktionstemperatur geheizt. Ein Hintergrundspektrum wird im Bereich von 1500 bis 8000 cm⁻¹ aufgenommen. Sobald die Reaktionsmischung analog zur Beschreibung in Kapitel 4.4.1. eingefüllt ist, wird die Zelle verschlossen und eine Serie von FT-IR-Spektren aufgenommen. Zur Verfolgung des Monomerumsatzes mit der Zeit kann jeweils ein isolierter Peak für VDF (6303 cm⁻¹) und HFP (2095 cm⁻¹) im Spektrum genutzt werden,^[70] die während der Copolymerisation abnehmen. Für VDF repräsentiert der Peak bei 6303 cm⁻¹ den ersten Oberton der C-H-Streckschwingung des ungesättigten Kohlenstoffatoms. Der Umsatz wird durch Integration der Halbbande des Peaks gegen eine horizontale Basislinie ermittelt. Der VDF-Peak wird zwischen 6440 und 6303 cm⁻¹ gegen eine Basislinie bei 6440 cm⁻¹ und der HFP-Peak wird zwischen 2120 und 2095 cm⁻¹ gegen eine Basislinie bei 2120 cm⁻¹ integriert. Um den CO₂-Anteil aus dem VDF-Peak zu eliminieren, wird unter denselben Bedingungen (Druck und Temperatur) ein Spektrum von reinem CO₂ aufgenommen. Die Intensität dieses CO₂-Eichspektrums wird anhand des isolierten CO₂-Peaks um 5000 cm⁻¹ dem CO₂-Gehalt in der Reaktionsmischung angepasst. Dieses reduzierte Spektrum wird von jedem Spektrum in der Serie subtrahiert.

Mit folgender Gleichung wird der Umsatz X aus den Integralen berechnet:

$$X(t) = 1 - \frac{\text{Integral}(t)}{\text{Integral}(t_0)} \quad 4-1$$

wobei $\text{Integral}(t)$ und $\text{Integral}(t_0)$ die Integrale der Halbbande der Peaks zu den Zeitpunkten t und $t = 0$ sind.

4.5. Fehlerbetrachtung

Genauigkeit des Drucks und der Temperatur

Der Druck in der Hochdruckzelle wird mit einem Druckaufnehmer (P3MB, HBM) gemessen, dessen Genauigkeit bei ± 6 bar liegt. Die Temperatur wird am Rand des durchstrahlten Zellinnenvolumens über ein ummanteltes Thermoelement (Nickelchrom gegen Nickel, CIA S250, CGC-Asthom) auf ± 0.5 °C genau gemessen. Zusammen mit dem Fehler des PID-Controllers wird eine Temperaturgenauigkeit von ± 0.7 °C abgeschätzt. Bei PLP-Experimenten wurde auch bei hohen Laserpulsfolgenraten von bis zu 500 Hz nur eine geringfügige Temperaturerhöhung von maximal 0.1 °C beobachtet. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass es im durchstrahlten Zellinnenvolumen zu einer kurzzeitigen lokalen Temperaturerhöhung durch den Laserstrahl kommt, da das Thermoelement am Rand positioniert ist.

Fehler der Monomerkonzentration

Die Konzentrationen von VDF und HFP wurden über quantitative FT-IR-Spektroskopie ermittelt.^[70] Dies ist zuverlässig möglich, da Absorbanzen zwischen 0.02 und 1.50 zur quantitativen Auswertung geeignet sind und die Nichtlinearität des InSb-Detektors erst bei höheren Absorbanzen zu störenden systematischen Abweichungen führt.^[153] Der HFP-Peak 2095 cm^{-1} zeigt zwar selbst bei sehr geringen optischen Schichtlängen Absorbanzen bis zu einem Wert von 1.90. Jedoch konnte E. Möller zeigen, dass ein linearer Zusammenhang zwischen dem bestimmten Integral und der HFP-Konzentration besteht.^[70] Der durch die Nichtlinearität verursachte Fehler wird auf ca. 1 % und der Fehler der Basislinienbestimmung der Halbbanden wird auf 5 % abgeschätzt.^[153] Die Comonomermischungen wurden zwar manuell mit dem Hochdruckstand hergestellt, anhand der aufgenommenen Spektren zeigte sich jedoch kein signifikanter Unterschied zwischen zwei gleichartig hergestellten Comonomermischungen.

Genauigkeit der Mark-Houwink-Parameter

Bei der Bestimmung der MH-Parameter sind unterschiedliche Fehlerquellen zu beachten. Die Konzentrationsbestimmung ist einerseits durch den Wägefehler beim Einwiegen der Polymerproben (Waage mit einer Messgenauigkeit von 10^{-4} g) und andererseits durch die Reinheit der Polymerprobe beeinflusst. Der Fehler in der Konzentration setzt sich in der Berechnung der intrinsischen Viskosität $[\eta]$ aus der vom Detektor gemessenen spezifischen Viskosität η_{sp} fort. Durch Feinreinigung der Polymerproben und Herstellung großer Mengen

Probenlösung konnten diese Fehler minimiert werden. Der Fehler in der intrinsischen Viskosität setzt sich in der Ermittlung der absoluten Molmassen über die universelle Kalibrationskurve fort. Das Rauschen der Basislinie und Fehler in der genutzten universellen Kalibrierung (erstellt mit PS- oder PMMA-Standards) sowie Messungenauigkeiten der Detektoren tragen zum Fehler in den MH-Parametern bei. Um zufällige Fehler auszuschließen, wurden zur Ermittlung der MH-Parameter viele Einzelmessungen durchgeführt, die eine gute Reproduzierbarkeit der Messergebnisse zeigten.

Grundsätzlich treten Fehler in GPC-Messungen auf, wenn die Auftrennung der Polymermoleküle nicht ausschließlich nach dem Größenausschlussmechanismus erfolgt, sondern auch Adsorptionseffekte auftreten. Außerdem sind die Molmassenverteilungen aufgrund der axialen Dispersion verbreitert.

Genauigkeit des Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten k_p

Die Genauigkeit des Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten k_p , ermittelt mit der PLP-GPC-Methode, wird durch den Fehler der Monomerkonzentration, den Fehler der konventionellen Kalibrierung mit Polymerstandards und dem Fehler der ermittelten MH-Parameter, die zur Berechnung absoluter Molmassen genutzt werden, bestimmt.

Genauigkeit des Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten $\langle k_t \rangle$

Der Fehler des Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten $\langle k_t \rangle$ setzt sich aus dem Fehler in den Absorbanzen im IR-Spektrum, dem Fehler der Initiierungsgeschwindigkeit (f und k_d) und dem Fehler in k_p zusammen. Der Zerfall von TBPP und DTBP in den hier untersuchten Systemen ist nicht in der Literatur charakterisiert. Es wird aber angenommen, dass die k_d - und f -Werte des Initiatorzerfalls in n-Heptan denen in VDF/HFP/CO₂ ähnlich sind. Die Initiatorkonzentration ist dadurch fehlerbehaftet, dass eventuell der Initiator nicht vollständig in den Hochdruckmischautoklaven gelangt ist. Der Fehler in den Absorbanzen wirkt sich bei der Umsatzbestimmung im Gegensatz zur Konzentrationsbestimmung nicht allzu stark aus, da bei der Berechnung des Umsatzes nach Gleichung 4-1 nur relative Werte, nämlich das Verhältnis der Integrale, verwendet werden.

5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

5.1. Monomerkonzentrationen und Copolymerzusammensetzung

Für die Bestimmung verlässlicher Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten k_p und k_{pCOPO} ist nach Gleichung 3-33 die Kenntnis der genauen Monomerkonzentrationen erforderlich. Die Reaktionsmischung bestehend aus den bei Raumtemperatur gasförmigen Komponenten VDF, CO_2 und ggf. HFP wird unter Nutzung der Hochdruckanlage (siehe Kapitel 4.2.2., Abbildung 4-2) hergestellt. Damit ist ein Einwiegen der Mischungskomponenten nicht realisierbar. Für synthetische Fragestellungen genügen Konzentrationen, die über bekannte Dichten und die Abschätzung der eingefüllten Volumina der Einzelkomponenten berechnet werden. Zur Untersuchung der Kinetik wird jedoch die präzise Bestimmung der Monomerkonzentrationen über ein quantitatives spektroskopisches Verfahren bevorzugt.

Daneben sind für P(VDF-co-HFP) aus PLP-Experimenten die Copolymerzusammensetzung und somit auch die Monomermolmasse M_M durch Auswertung von ^{19}F -NMR-Spektren zugänglich. Bei PLP-Experimenten erhält man aus der strukturierten MMV die Molmasse des ersten Wendepunkts. Diese Molmasse muss durch die Monomermolmasse dividiert werden, um zu bestimmen, wie viele Wachstumsschritte zwischen zwei Laserpulsen tatsächlich stattgefunden haben. Bei Copolymerisationen liegt M_M zwischen den molaren Massen der beiden reinen Monomere.

5.1.1. Bestimmung der Monomerkonzentrationen

Zur Bestimmung der Monomerkonzentrationen und des CO_2 -Gehalts in der Reaktionsmischung hat sich die quantitative IR-Spektroskopie als geeignet erwiesen.^[70] Dabei erfolgt die Auswertung auf Basis des Lambert-Beerschen Gesetzes:

$$A(\tilde{\nu}) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon(\tilde{\nu}) \cdot [S] \cdot l \quad 5-1$$

mit der Absorbanz $A(\tilde{\nu})$, der Wellenzahl $\tilde{\nu}$, der Intensität des Lichts vor dem Durchstrahlen der Probe I_0 und nach dem Durchstrahlen der Probe I , dem molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten $\varepsilon(\tilde{\nu})$, der Konzentration des untersuchten Stoffes $[S]$ und der Schichtlänge l . Im Gegensatz zu $\varepsilon(\tilde{\nu})$ ist das Integral INT in einem Wellenzahlbereich zwischen $\tilde{\nu}_1$ und $\tilde{\nu}_2$ kaum von Druck und Temperatur in der optischen Messzelle abhängig.^[148,154] Die integrierte Form von Gleichung 5-1 wird zur Bestimmung der Konzentration der jeweiligen Komponente $[S]$ verwendet:

$$\text{INT} = \int_{\nu_1}^{\nu_2} A(\tilde{\nu}) \, d\tilde{\nu} = B \cdot [S] \cdot l \quad 5-2$$

Die integralen Molarabsorptivitäten B für bestimmte CO_2 -, VDF- und HFP-Peaks sind aus Arbeiten von E. Möller bekannt.^[70] Die Spektren der reinen Stoffe zwischen 1500 und 8000 cm^{-1} zeigen für jede Komponente jeweils einen charakteristischen Peak, der in seinem Wellenzahlbereich keine oder nur minimale Absorbanzen der jeweils anderen beiden Komponenten zeigt. Infolgedessen können die Konzentrationen von CO_2 , VDF und HFP in einer Mischung dieser drei Stoffe gleichzeitig bestimmt werden. In Abbildung 5-1 sind drei Ausschnitte aus einem VDF/HFP/ CO_2 -Spektrum zu sehen, in denen sich die relevanten Peaks befinden.

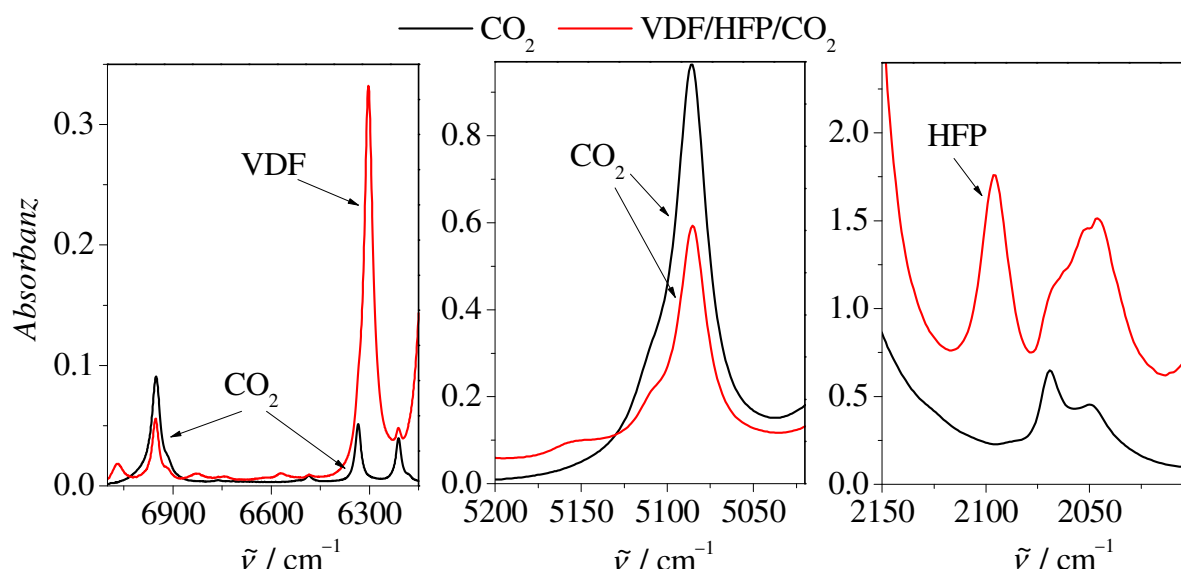


Abbildung 5-1: Ausschnitte aus den IR-Spektren einer VDF/HFP/ CO_2 -Mischung und reinem CO_2 bei 1050 bar und 60 °C .

Der CO_2 -Peak bei 6953 cm^{-1} (siehe Abbildung 5-1 links) wird dem zweiten Oberton der asymmetrischen $\text{C}=\text{O}$ -Streckschwingung zugeordnet.^[155] Zur Auswertung wird er zwischen 6870 und 6953 cm^{-1} gegen eine horizontale Basislinie bei 6870 cm^{-1} integriert und die Konzentration über Gleichung 5-2 mit dem literaturbekannten B -Wert von $155 \text{ cm} \cdot \text{mol}^{-1}$ berechnet.^[70]

Der Peak von HFP liegt im mittleren Infrarotbereich bei 2095 cm^{-1} (siehe Abbildung 5-1 rechts). Daher werden Siliziumfenster, die sowohl für Strahlung im nahen als auch im mittleren Infrarotbereich (NIR und MIR) durchlässig sind, und eine kurze optische Schichtlänge von 0.38 cm verwendet, um eine Sättigung des Peaks zu vermeiden. Beim HFP-Peak wird die Halbbande zwischen 2095 und 2120 cm^{-1} gegen eine horizontale Basislinie bei 2120 cm^{-1} zur Integration genutzt. Der dazugehörige B -Wert beträgt $6800 \text{ cm} \cdot \text{mol}^{-1}$.^[70]

Der Absorptionspeak von VDF befindet sich im charakteristischen Bereich des ersten Obertons der C-H-Streckschwingung am olefinischen Kohlenstoffatom bei 6303 cm^{-1} (siehe Abbildung 5-1 links).^[57] Die Integration erfolgt im Wellenzahlbereich zwischen 6303 und 6440 cm^{-1} gegen eine Basislinie bei 6440 cm^{-1} . Wie in Abbildung 5-1 (links) verdeutlicht, überlappt ein Peak des Kohlendioxids bei 6332 cm^{-1} mit dem charakteristischen VDF-Peak. Um den Beitrag des CO_2 -Peaks zu eliminieren, wird ein Eichspektrum von reinem CO_2 bei gleichem Druck und gleicher Temperatur aufgenommen. Dieses wird zuerst entlang der Abszisse um wenige Wellenzahlen verschoben, sodass sich die Position der Peakmaxima des Mischungs- und des Eichspektrums bei 5085 cm^{-1} (siehe Abbildung 5-1 Mitte) decken. Das Eichspektrum wird über diesen Peak, in dessen Wellenzahlbereich weder HFP noch VDF absorbieren, an das Mischungsspektrum angepasst und anschließend vom Mischungsspektrum abgezogen.

Die Konzentrationen der einzelnen Komponenten werden für die in PLP-Experimenten verwendeten Comonomermischungen ($f_{\text{HFP}} = 0, 0.19, 0.29, 0.35, 0.45, 0.55$ und 0.69) bei verschiedenen Drücken und Temperaturen bestimmt. Exemplarisch ist in Tabelle 5-1 der ermittelte Datensatz für die VDF-Homopolymerisation in scCO_2 gezeigt.

Tabelle 5-1: Ermittelte VDF- und CO_2 -Konzentrationen und CO_2 -Massenanteil $w(\text{CO}_2)$ für die in VDF-PLP-Experimenten verwendeten Temperaturen und Drücke.

$T / ^\circ\text{C}$	p / bar	$[\text{VDF}] / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$[\text{CO}_2] / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$w(\text{CO}_2) / \text{Gew.}\%$
45	410	6.4	14.2	60.3
45	610	6.9	15.5	60.6
45	800	7.5	15.2	58.3
45	1050	7.9	16.8	59.4
60	410	6.1	13.0	59.3
60	610	6.6	16.0	62.4
60	810	7.2	17.3	62.2
60	1060	7.7	18.1	61.9
75	420	6.0	13.2	60.2
75	610	6.5	14.3	60.1
75	810	7.0	15.2	60.0
75	1060	7.5	16.3	60.0
90	410	5.8	14.1	62.4
90	610	6.3	13.8	60.2
90	810	6.9	16.0	61.5
90	1060	7.3	15.5	59.4

Die gemessenen Konzentrationen nehmen wie erwartet mit steigender Temperatur und fallendem Druck ab.

5.1.2. Bestimmung der Copolymerzusammensetzung

Die Copolymerzusammensetzung von VDF-HFP-Copolymeren, die aus PLP-Experimenten mit verschiedenen HFP-Anteilen in der Comonomermischung stammen, wird hauptsächlich über ^{19}F -NMR-Spektren bestimmt. Für die Aufnahme der NMR-Spektren werden bis zu fünf Copolymerproben vereinigt, die aus separaten PLP-Experimenten bei identischen Reaktionsbedingungen stammen, um genügend Probenmaterial für die Analysen zu erhalten, und anschließend wie in Kapitel 4.4.3. beschrieben aufgereinigt. Für jede Copolymerzusammensetzung wurden drei bis fünf verschiedene vereinigte Proben vermessen. In Abbildung 5-2 wird ein ^{19}F -NMR-Spektrum eines VDF-HFP-Copolymers gezeigt, das in PLP-Experimenten mit $f_{\text{HFP}} = 0.55$ und 56 Gew.-% CO_2 bei 60 °C und 1050 bar synthetisiert wurde.

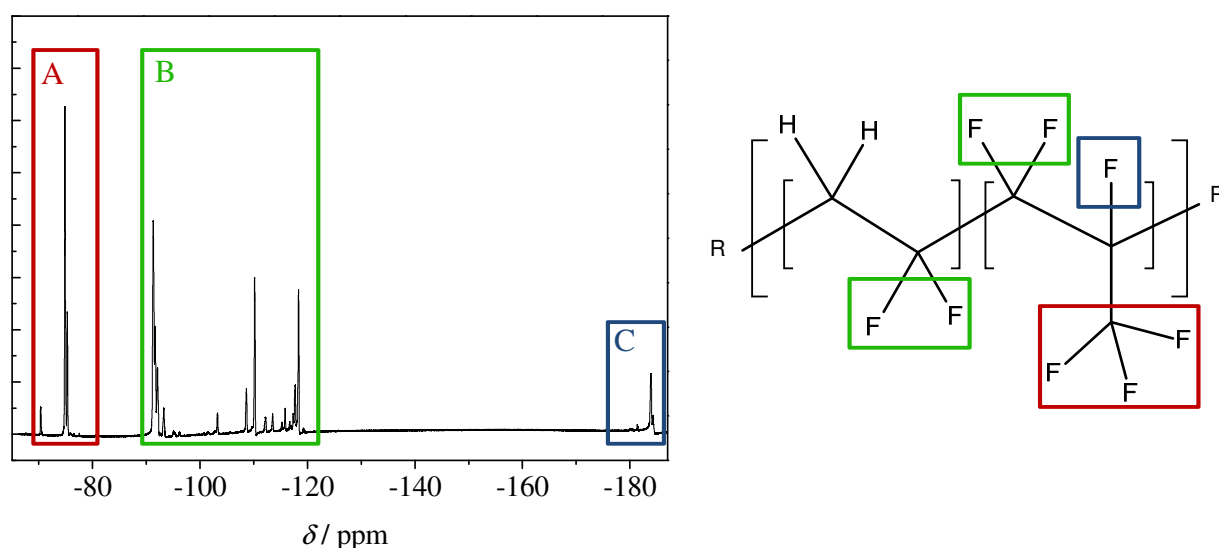


Abbildung 5-2: Beispiel eines ^{19}F -NMR-Spektrums eines P(VDF-co-HFP) ($f_{\text{HFP}} = 0.55$, 56 Gew.-% CO_2 , 60 °C, 1050 bar) zur Berechnung der Copolymerzusammensetzung und die Zuordnungen der Peaks.

Die genauen Peakzuordnungen für VDF-HFP-Copolymere sind literaturbekannt.^[156] Es werden drei Bereiche für die Peaks von P(VDF-co-HFP) unterschieden: A ist der Bereich für Peaks der CF_3 -Gruppe von HFP, B der Bereich für Peaks der CF_2 -Gruppe in HFP sowie in VDF und C der Bereich für die CF-Gruppe in HFP. Der HFP-Anteil im Copolymer f_{HFP} lässt sich über folgende Gleichung berechnen:

$$F_{\text{HFP}} = \frac{2\text{INT}_A}{3\text{INT}_B} \quad 5-3$$

wobei INT_A und INT_B die Integralwerte für alle Signale im Bereich A bzw. im Bereich B sind. Es treten keine Peaks der Initiatorfragmente im ^{19}F -NMR-Spektrum auf, da DMPA keine Fluoratome besitzt. Die Ergebnisse aus der NMR-Spektrenanalyse von Copolymeren, die aus PLP-Experimenten mit 29 mol% und 55 mol% HFP-Anteil in der Monomermischung erhalten wurden, sind in Tabelle 5-2 aufgelistet. Sie zeigen für jede Mischung eine sehr gute bis exzellente Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

Tabelle 5-2: Aus ^{19}F -NMR-Spektren und aus Elementaranalysen von P(VDF-co-HFP) aus PLP-Experimenten mit unterschiedlichen Comonomerkompositionen ermittelte Copolymerzusammensetzungen. n. b.: nicht bestimmt

Probe	f_{HFP}	F_{HFP} (NMR)	F_{HFP} (EA)
1	0.29	0.11	0.08
2	0.29	0.12	n. b.
3	0.29	0.11	0.08
4	0.29	0.11	0.08
5	0.55	0.21	0.18
6	0.55	0.21	n. b.
7	0.55	0.22	0.18
8	0.55	0.21	n. b.

Die Ergebnisse wurden zudem, wie in Tabelle 5-2 dargestellt, über Elementaranalysen (EA) verifiziert. Ausschließlich der Massenanteil w an Kohlenstoff wird hierbei verlässlich bestimmt. Der Fluorgehalt kann mit dem hier verwendeten EA-Gerät nicht gemessen werden und die Ergebnisse für den sehr geringen Wasserstoffgehalt sind zu fehlerbehaftet. Abbildung 5-3 zeigt den theoretischen Verlauf der elementaren Zusammensetzung von VDF-HFP-Copolymeren. Die mit EA erhaltenen F_{HFP} -Werte sind im Vergleich zu den Werten aus den NMR-Spektrenanalysen stets leicht geringer (siehe Tabelle 5-2), denn im Gegensatz zu ^{19}F -NMR-Spektren werden hier nicht ausschließlich die Monomere im Copolymer sichtbar, sondern auch die im Copolymer verbliebenen Startradikale des Photoinitiators. Bei PLP-Experimenten erfolgt Terminierung verstärkt mit den bei jedem Laserpuls neu gebildeten Initiatorradikalen, weshalb überdurchschnittlich viele Copolymere entstehen, die an beiden Kettenenden Fragmente von DMPA tragen. Die untersuchten Copolymere weisen zumeist eine zahlengemittelte Molmasse von 20 000 bis 50 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ auf, was bei zwei DMPA-

Fragmenten in jeder Polymerkette einen Massenanteil von 1.3 bzw. 0.5 Gew.-% im Copolymer bedeuten würde. Anhand des Sauerstoffgehalts könnte man dies genau quantifizieren, da DMPA-Initiatorfragmente Sauerstoff enthalten. Die Methode zur Sauerstoffgehaltsbestimmung in der EA kann bei fluorhaltigen Proben jedoch nicht angewendet werden, da die Ergebnisse dadurch verfälscht würden, dass die entstehende Flusssäure das Quarzglas der Messzelle angreift.

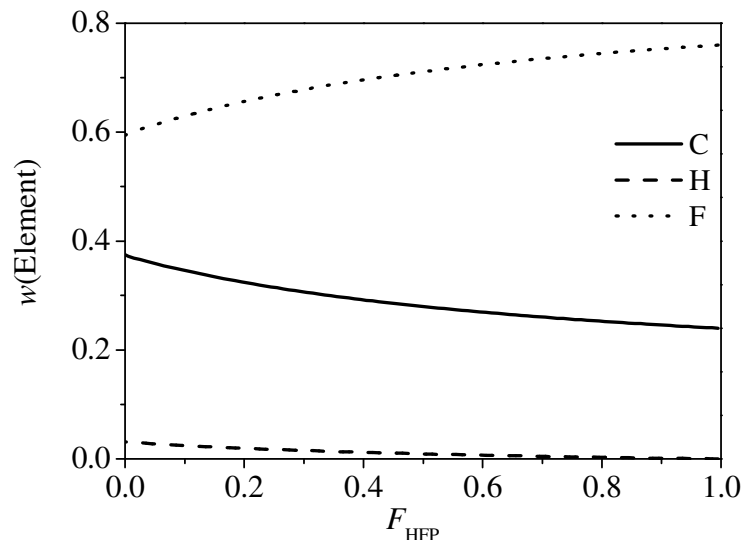


Abbildung 5-3: Theoretischer Verlauf des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Fluormassenanteils von reinem P(VDF-co-HFP).

Als Alternative kann man den theoretischen Kohlenstoffmassenanteil mit der Copolymerzusammensetzung unter Berücksichtigung eines konstanten DMPA-Massenanteils von $F_{\text{DMPA}} = 0.005$ neu berechnen und damit die Proben in Tabelle 5-2 neu auswerten. In Abbildung 5-4 ist diese berechnete Kurve zusammen mit der Kurve ohne DMPA-Berücksichtigung dargestellt.

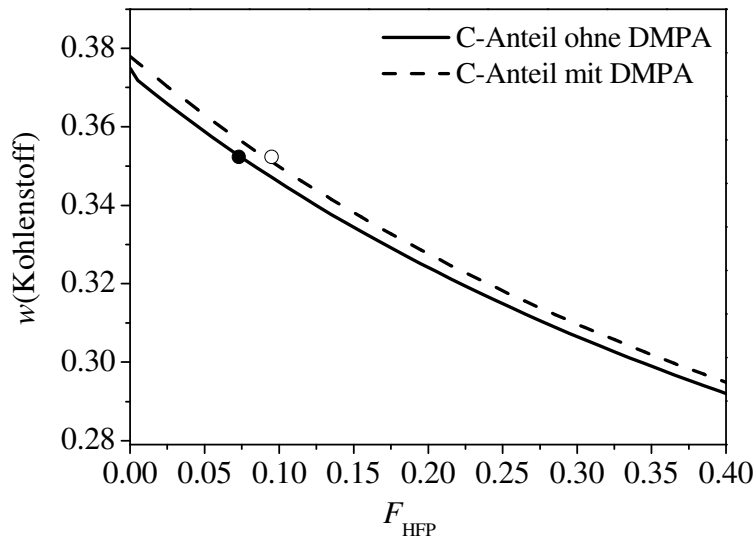


Abbildung 5-4: Theoretischer Verlauf des Kohlenstoffanteils von P(VDF-co-HFP) ohne und mit Berücksichtigung eines konstanten DMPA-Massenanteils ($F_{\text{DMPA}} = 0.005$) und Auswertung der EA für Probe 4 (●, ○).

Nimmt man einen sehr geringen DMPA-Anteil an, verschiebt sich die Kurve des theoretischen Kohlenstoffmassenanteils zu höheren HFP-Gehalten. Die beispielhafte Auswertung der EA von Probe 4 mit der gestrichelten Kurve in Abbildung 5-4 zeigt, dass sich nun ein höheres f_{HFP} von 0.10 statt 0.08 ergibt. Dieses Ergebnis stimmt im Rahmen des Fehlers mit der Copolymerzusammensetzung aus der NMR-Analyse überein. Weiter spricht für die Berücksichtigung der DMPA-Fragmente bei der Auswertung der EA-Ergebnisse, dass sich sonst für die EA von reinem PVDF aus PLP-Experimenten ein mehr als hundertprozentiger VDF-Anteil bei Auswertung über die durchgezogene Kurve in Abbildung 5-4 ergibt. Erst eine Auswertung über die korrigierte, gestrichelte Kurve führt zu dem realistischen VDF-Anteil von 100 mol%. Somit werden die Copolymerzusammensetzungen präziser über die Auswertung von ^{19}F -NMR-Spektren bestimmt als über Elementaranalysen. Die Ergebnisse für die HFP-Anteile im Copolymer und die resultierende Monomermolmasse, die zur Berechnung von k_{pCOPO} nach Gleichung 3-33 verwendet werden, sind für alle in PLP-Experimenten eingesetzten Comonomermischungen in Tabelle 5-3 aufgeführt. Die Monomermolmasse M_{M} berechnet sich nach folgender Gleichung:

$$M_{\text{M}} = F_{\text{HFP}} \cdot M_{\text{HFP}} + F_{\text{VDF}} \cdot M_{\text{VDF}} \quad 5-4$$

wobei M_{HFP} und M_{VDF} die Molmassen der reinen Monomere sind.

Tabelle 5-3: Copolymerzusammensetzung F_{HFP} und resultierende Monomermolmasse M_{M} aus der ^{19}F -NMR-Spektrenanalyse von P(VDF-co-HFP) aus PLP-Experimenten bei verschiedenen Comonomerzusammensetzungen f_{HFP} .

f_{HFP}	F_{HFP}	$M_{\text{M}} / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
0.19	0.09	71.7
0.29	0.11	73.8
0.35	0.13	75.6
0.45	0.17	78.6
0.55	0.21	82.1
0.69	0.29	88.8

Die in Tabelle 5-3 aufgeführten Ergebnisse stammen von Copolymeren, die in PLP-Experimenten bei 60 °C und ca. 1050 bar synthetisiert wurden. Es wird angenommen, dass sich F_{HFP} nicht stark mit Druck und Temperatur ändert.

5.1.3. Copolymerisationsdiagramm

Mit den Ergebnissen aus den Kapiteln 5.1.1. und 5.1.2. für die HFP- und VDF-Molenbrüche in der Monomermischung und im resultierenden Copolymer kann das Copolymerisationsdiagramm aufgestellt werden. Die Daten für F_{HFP} wurden mit Copolymeren aus PLP-Experimenten in homogener Phase erhalten, die bei einem Umsatz von unter 5 % bereits abgebrochen wurden, um eine Veränderung der Copolymerzusammensetzung mit dem Umsatz auszuschließen. Das Copolymerisationsdiagramm ist in Abbildung 5-5 (links) gezeigt. Dazu wurden die experimentellen Daten, für jede Comonomerzusammensetzung mindestens drei Datenpunkte, nach der Lewis-Mayo-Gleichung des Terminalmodells (Gleichung 3-9) angepasst.^[157] Damit sind die Copolymerisationsparameter $r_{\text{HFP}} = 0$ und $r_{\text{VDF}} = 3$ zugänglich. Weiter ist in Abbildung 5-5 (rechts) das Vertrauensintervall dargestellt, in dem 95 % aller Ergebnisse für die Copolymerisationsparameterpaare zu finden sind.

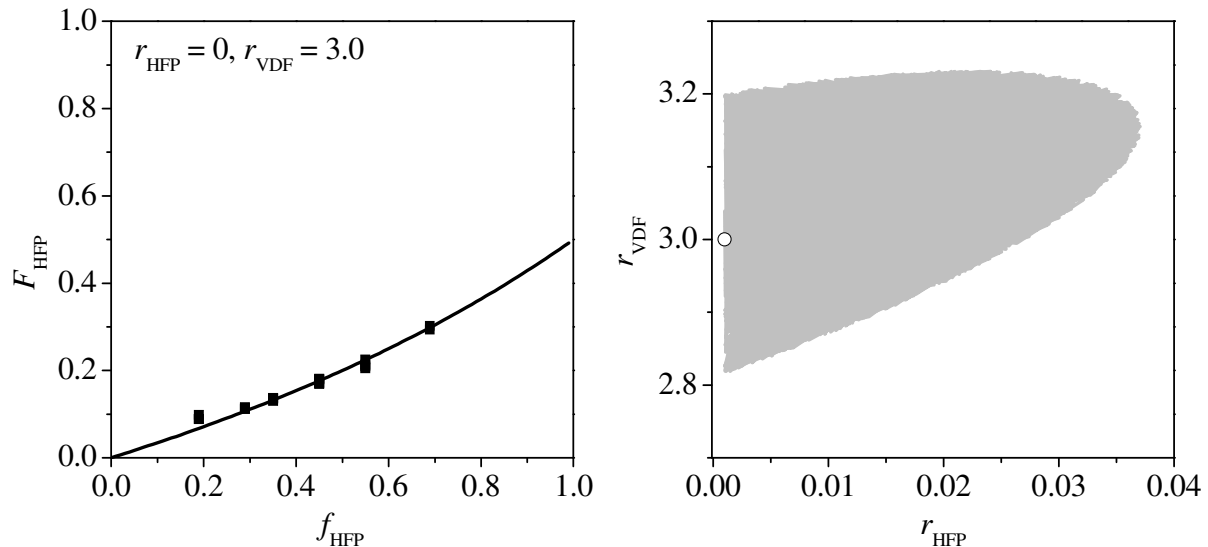


Abbildung 5-5: Copolymerisationsdiagramm (links) und das dazugehörige Vertrauensintervall der r -Werte (rechts) für die VDF-HFP-Copolymerisation mit 55-59 Gew.-% CO_2 . Experimentelle Daten, gemeinsamer Fit und die zugehörigen Copolymerisationsparameter r_{HFP} und r_{VDF} bei 60 °C und ca. 1050 bar.

Die Fehlergrenzen für diese Anpassung sind gering und es wären grundsätzlich auch r_{HFP} -Werte größer als null denkbar. Jedoch homopolymerisiert HFP außer unter sehr extremen Bedingungen überhaupt nicht^[158] und selbst hochaufgelöste ^{19}F -Festkörper-NMR-Spektren von VDF-HFP-Copolymeren zeigen keine Peaks für HFP-Diaden.^[156] VDF wird hingegen verstärkt ins Copolymer eingebaut. Die ermittelten Copolymerisationsparameter spiegeln diesen Befund wider. In der Literatur treten folgende r -Werte für die VDF-HFP-Copolymerisation auf: $r_{\text{HFP}} = 0$ bis 0.1 und $r_{\text{VDF}} = 2.5$ bis 6.7.^[22,61-67,69] Dabei wurden vor allem Copolymerisationen in heterogener Phase, wie z. B. Fällungs- oder Emulsionspolymerisationen, bei Drücken von 20 bis 400 bar und Temperaturen von 35 bis 130 °C untersucht.^[61-64,66,67] Von Möller et al. wurde das Wertepaar $r_{\text{HFP}} = 0.1$ und $r_{\text{VDF}} = 4.3$ für Copolymerisationen mit 77 Gew.-% CO_2 in homogener Phase bei Temperaturen von 75 bis 100 °C und Drücken zwischen 800 und 1500 bar bestimmt.^[69] Die in der vorliegenden Arbeit ermittelten r -Werte liegen im Bereich dieser Literaturwerte.

5.2. Geeignete PLP-GPC-Bedingungen zur k_p -Bestimmung

Für die VDF-HFP-Copolymerisation in scCO_2 wurden in Kapitel 5.1.3. die Copolymerisationsparameter bestimmt. Sie geben jedoch nur das Verhältnis der Geschwindigkeitskoeffizienten des Homo- und Kreuzwachstums an. Eine umfassende Beschreibung der Kinetik erfordert $k_{p\text{COPO}}$ -Werte für verschiedene Comonomerzusammensetzungen und k_p -Werte für die beiden Grenzfälle der Homopolymerisation. In der Literatur sind unabhängig bestimmte Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten für fluoriierte Olefine bisher nicht bekannt. Da HFP nicht homopolymerisiert, werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit ausschließlich die VDF-HFP-Copolymerisation und die VDF-Homopolymerisation behandelt. Bei den bislang erfolgreich mit der PLP-GPC-Methode untersuchten Polymerisationen konnten sich aus den verwendeten Monomeren wie Acrylaten oder Methacrylaten wachsende sekundäre bzw. tertiäre Radikale bilden.^[74] Die Untersuchung der Homo- und Copolymerisation mit VDF als Monomer ist dagegen eine Herausforderung, da hierbei hochreaktive Primärradikale auftreten.

In Kapitel 5.2. soll aufgezeigt werden, wie geeignete PLP-Bedingungen für diese experimentell aufwändigen Polymerisationssysteme ermittelt wurden. Es soll eine Kontrolle der Polymerisation durch die pulswise Initiierung erreicht werden, um PLP-strukturierte Molmassenverteilungen zu erhalten, aus deren Wendepunkten k_p - bzw. $k_{p\text{COPO}}$ -Werte berechnet werden können. Außerdem lassen sich schon anhand der geeigneten PLP-Bedingungen Rückschlüsse auf den Mechanismus der Polymerisation ziehen.

5.2.1. Einfluss der Laserpulsfolgerate und der Variation der Monomermischung

Zu Beginn wird die Copolymerisation mit 29 mol% HFP in der Comonomermischung bei 60 °C und 1000 bar untersucht. Im Gegensatz zur VDF-Homopolymerisation sollten durch den HFP-Zusatz weniger hochreaktive Primärradikale auftreten. Eine geringe Photoinitiatorkonzentration von $0.040 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ wird gewählt, damit sich nicht zu viele Makroradikale zeitgleich bei einem Puls bilden, die bereits in der Dunkelzeit vor dem Auftreffen des nachfolgenden Pulses miteinander terminieren würden. Abbildung 5-6 zeigt die resultierenden Molmassenverteilungen und ihre ersten Ableitungen von PLP-Experimenten bei Laserpulsfolgeraten von 10 bis 100 Hz.

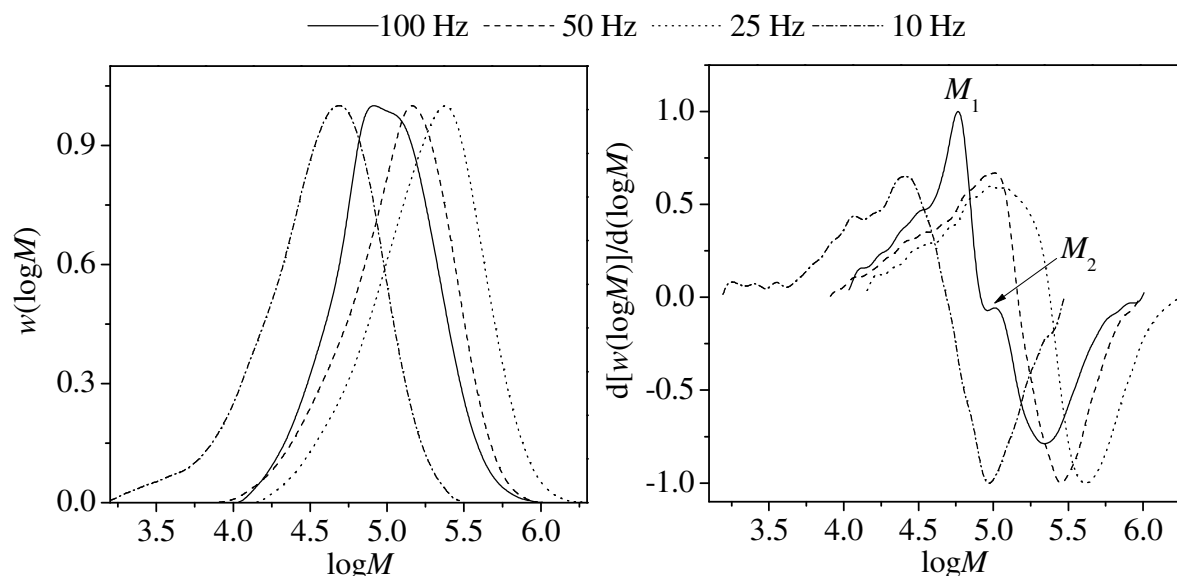


Abbildung 5-6: MMVs (links) und ihre ersten Ableitungen (rechts) von P(VDF-co-HFP) aus PLP-Experimenten: $f_{\text{HFP}} = 0.29$, 59 Gew.-% CO_2 , $p = 1000 \text{ bar}$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{DMPA}] = 0.040 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $E_p = 1.5\text{-}3.0 \text{ mJ}$.

Die Molmassenverteilungen für 10, 25 und 50 Hz sind nicht PLP-strukturiert und ihre ersten Ableitungen weisen lediglich jeweils ein breites, relativ undefiniertes erstes Maximum auf. Die MMV für 100 Hz hingegen zeigt die typische PLP-Strukturierung und die erste Ableitung lässt ein scharfes Maximum bei $\log M = 4.77$ als M_1 und eine Schulter bei $\log M = 5.01$ als M_2 erkennen. Der Quotient M_1/M_2 beträgt 0.56, was auf eine gute Kontrolle der Polymerisation durch die pulswise Initiierung schließen lässt. Die Kettenlänge des Copolymers am zweiten Wendepunkt ist annähernd doppelt so groß wie die am ersten Wendepunkt, was als ein Konsistenzkriterium für PLP-Experimente gilt.^[136] Weiterhin wird erwartet, dass die Wendepunkte mit Verringerung der Pulsfolgerate zu größeren Molmassen verschoben sind, da die Dunkelzeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Pulsen, in der das Kettenwachstum stattfindet, immer länger wird. Dieser Trend gilt in Abbildung 5-6 (rechts) für PLP-Experimente mit 25, 50 und 100 Hz. Jedoch führt eine Pulsfolgerate von 10 Hz wider Erwarten zu geringeren Werten von M_1 , obwohl die Zeit zwischen den Pulsen vergrößert wird. Die Terminierung findet hier offensichtlich nicht hauptsächlich beim durch die Laserpulse induzierten Initiatorzerfall statt. Für PLP-Experimente mit VDF und HFP wird folglich mindestens eine Pulsfolgerate von 100 Hz benötigt, um ausreichend PLP-strukturierte Molmassenverteilungen zu erhalten.

Für geringe HFP-Anteile unter 30 mol% in der Comonomermischung fällt insbesondere auf, dass bei hohen Temperaturen eine Pulsfolgerate von 100 Hz nicht mehr für die Kontrolle der Pulsaserpolymerisation ausreichend ist. In Abbildung 5-7 (links) sind die ersten Ableitungen der Molmassenverteilungen aus VDF-HFP-PLP-Experimenten mit $f_{\text{HFP}} = 0.19$ bei 90 °C und 1070 bar bei Pulsfolgeraten von 100 bis 500 Hz dargestellt.

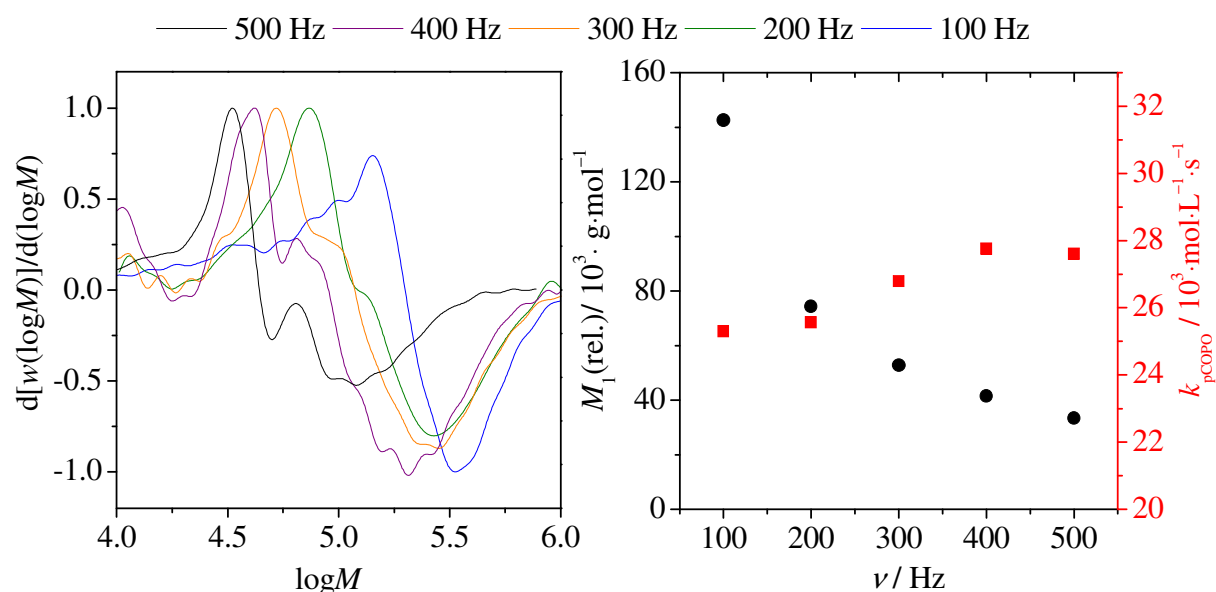


Abbildung 5-7: Erste Ableitungen (links) und relative Molmassen des ersten Wendepunkts $M_1(\text{rel.})$ und resultierende k_{pCOPO} (rechts) aus VDF-HFP-PLP-Experimenten: $f_{\text{HFP}} = 0.19$, 59 Gew.-% CO_2 , $p = 1070$ bar, $T = 90$ °C, $[\text{DMPA}] = 0.004\text{--}0.040 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $E_{\text{p}} = 3.8\text{--}7.0$ mJ.

Bei 100, 200 und 300 Hz ist jeweils nur ein ausgeprägtes erstes Maximum in der Ableitung zu erkennen, während das zweite Maximum erst bei hohen Pulsfolgeraten von 400 und 500 Hz gut aufgelöst ist. Die geringeren Dunkelzeiten zwischen den Laserpulsen erhöhen die Wahrscheinlichkeit, dass ein Makroradikal nicht bereits zwischen dem zweiten und dritten Puls sondern erst beim Auftreffen des dritten Pulses durch Primärradikale des Photoinitiators terminiert wird. Das Konsistenzkriterium $M_1/M_2 = 0.5$ ist für Experimente bei 500 Hz besser als für solche bei 400 Hz erfüllt. Im Gegensatz zu Abbildung 5-6 verschiebt sich in Abbildung 5-7 (links) der erste Wendepunkt mit Erhöhung der Pulsfolgerate sukzessive zu kleineren Molmassen, was auf eine kontrollierte Pulsaserpolymerisation hindeutet. Dies wird gleichermaßen in Abbildung 5-7 (rechts) illustriert, wo die Werte der relativen Molmassen der ersten Wendepunkte in den MMVs $M_1(\text{rel.})$ und die resultierenden k_{pCOPO} -Werte gegen die Pulsfolgerate aufgetragen sind. Die Molmassen verringern sich mit steigender

Pulsfolgerate, wohingegen die Geschwindigkeitskoeffizienten, die über Gleichung 3-33 und unter Nutzung der entsprechenden MH-Parameter aus Kapitel 5.3.2. berechnet werden, im Rahmen des Fehlers konstant bleiben. Sie steigen mit Erhöhung der Pulsfolgerate von 100 auf 500 Hz um 9 % an, was jedoch dem Fehler des k_p -Werts entspricht. Damit ist für PLP-Experimente mit VDF und HFP auch das Konsistenzkriterium erfüllt, dass die ermittelten k_p -Werte unabhängig von der Laserpulsfolgerate sein sollen.

Im Folgenden werden für VDF-HFP-Copolymerisationen mit geringen HFP-Anteilen in der Comonomermischung vor allem bei höheren Temperaturen Pulsfolgeraten von 400 Hz und höher verwendet, da nur dann das zweite Maximum in der ersten Ableitung der MMV gut aufgelöst ist. Für PLP-Experimente mit HFP-Gehalten größer 30 mol% sind überwiegend 100 Hz als Pulsfolgerate ausreichend, um eine genügend PLP-strukturierte MMV zu erhalten. Abbildung 5-8 zeigt die ersten Ableitungen der Molmassenverteilungen bei variierender Temperatur T (links) und variierendem Druck p (rechts) für PLP-Experimente der VDF-HFP-Copolymerisation mit $f_{\text{HFP}} = 0.55$ und 56 Gew.-% scCO_2 .

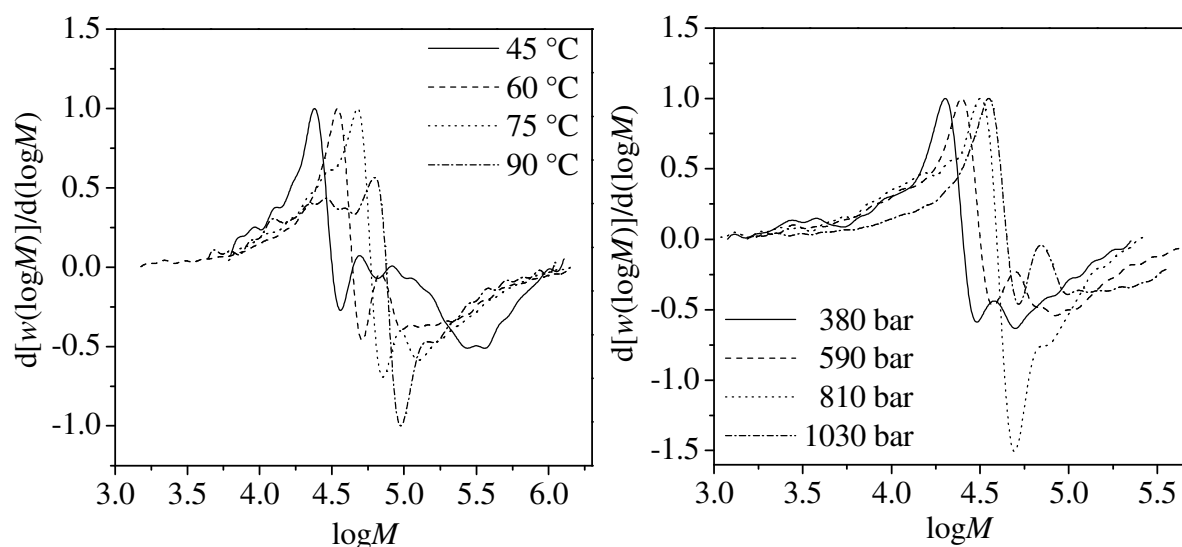


Abbildung 5-8: Erste Ableitungen der MMVs von P(VDF-co-HFP) aus PLP-Experimenten: $f_{\text{HFP}} = 0.55$, 56 Gew.-% CO_2 , $[\text{DMPA}] = 0.040 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\nu = 100 \text{ Hz}$, $E_p = 5.0\text{-}6.5 \text{ mJ}$ und $p = 1050 \text{ bar}$ (links) bzw. $T = 60 \text{ °C}$ (rechts).

Die erwarteten Trends werden erfüllt: M_1 und M_2 verschieben sich mit steigendem Druck bzw. steigender Temperatur zu höheren Molmassen. Abbildung 5-8 verdeutlicht demnach, dass mit der PLP-GPC-Methode $k_{p\text{COPO}}$ -Werte für Temperaturen von 45 bis 90 °C und für

Drücke von ca. 400 bis ca. 1100 bar für die VDF-HFP-Copolymerisationen in CO_2 zugänglich sind.

Es werden außerdem PLP-Experimente mit einer Pulsfolgerate von 100 Hz unter Variation der Temperatur für die VDF-Homopolymerisation in scCO_2 durchgeführt. Die erhaltenen ersten Ableitungen der Molmassenverteilungen sind in Abbildung 5-9 (links) gezeigt.

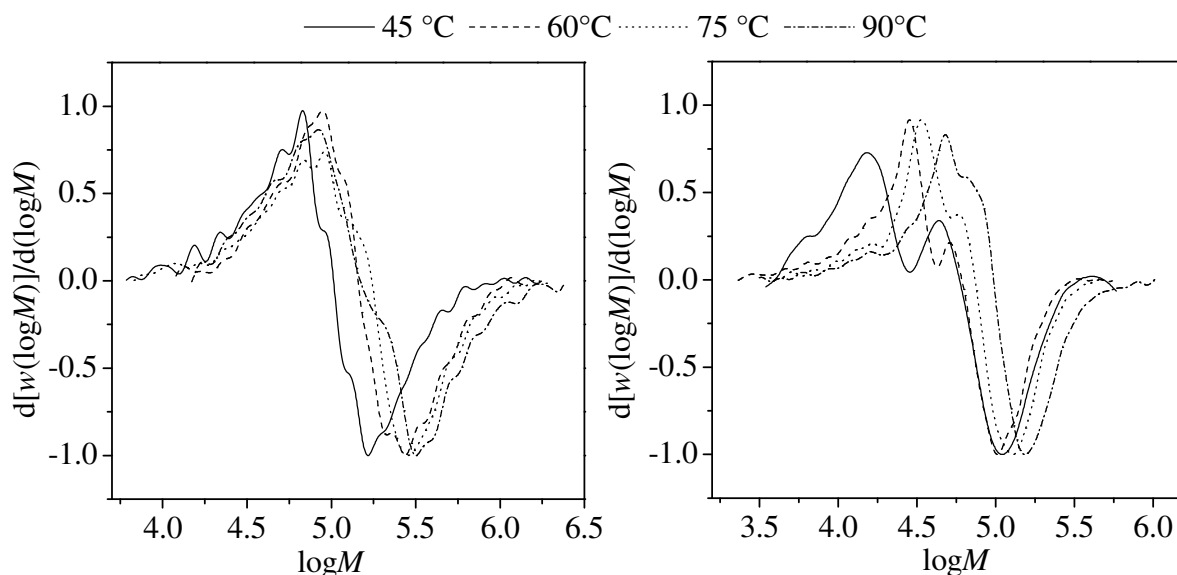
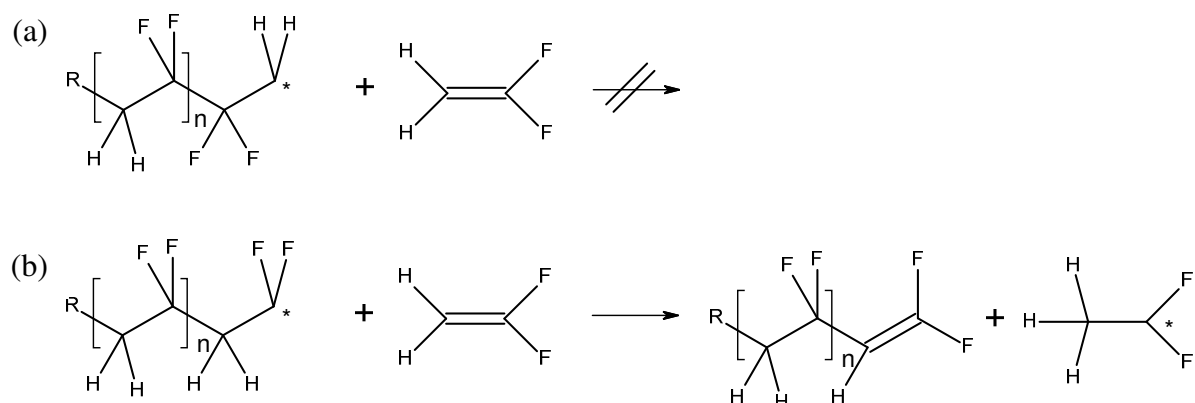


Abbildung 5-9: Erste Ableitungen der MMVs von PVDF aus PLP-Experimenten mit 60 Gew.-% CO_2 und bei ca. 1050 bar: $[\text{DMPA}] = 0.004\text{-}0.010 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $E_p = 6.0 \text{ mJ}$, $\nu = 100 \text{ Hz}$ (links) bzw. $[\text{DMPA}] = 0.040 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $E_p = 4.0 \text{ mJ}$, $\nu = 500 \text{ Hz}$ (rechts).

Für VDF-PLP-Experimente mit 100 Hz ist jeweils nur ein ausgeprägtes erstes Maximum in der Ableitung zu erkennen. Die MMVs scheinen jedoch nicht von der pulsweisen Radikalbildung kontrolliert zu sein, da der erste Wendepunkt mit steigender Reaktionstemperatur nicht zu größeren Molmassen verschoben ist. Für PLP-Experimente bei 60 und 90 °C beispielsweise liegt M_1 bei fast identischen Molmassen von $\log M = 4.95$ bzw. $\log M = 4.97$, obwohl das Wachstum durch die Temperaturerhöhung von 30 °C stark beschleunigt wird und somit die zwischen zwei Laserpulsen gewachsenen Polymerketten länger sein müssten. In Abbildung 5-9 (rechts) werden die erhaltenen ersten Ableitungen der MMVs aus PLP-Experimenten mit einer Pulsfolgerate von 500 Hz bei variierender Temperatur gezeigt. Erst bei dieser hohen Pulsfolgerate verschiebt sich die Position des ersten Maximums mit der Temperaturerhöhung schrittweise zu höheren Molmassen und zusätzlich tritt jeweils ein zweites Maximum in den Ableitungen auf. Dementsprechend kann erst für

Die in Abbildung 5-9 dargestellten Ergebnisse machen deutlich, dass bei 100 Hz die Terminierung der wachsenden Makroradikale nicht hauptsächlich durch die Photoinitiatorradikale erfolgt ist, die beim Auftreffen der Laserpulse entstehen. Wahrscheinlicher ist, dass die wachsenden Ketten bereits in der Dunkelzeit terminiert wurden. Dabei können verschiedene Ereignisse relevant sein: Eine hohe Terminierungsrate der Makroradikale miteinander (siehe Kapitel 3.2.2.: high termination limit) oder Transfer zum Monomer, Polymer oder Lösungsmittel kommen als mögliche Ursache in Betracht.^[139] Transfer zum Lösungsmittel ist allerdings bei CO₂ als Solvens nicht möglich.^[47,48] Weiter kann im hier untersuchten System Transfer zum Monomer ausgeschlossen werden: Wie in Abbildung 5-10 (a) dargestellt, kann kein Transfer zum Monomer stattfinden, wenn in der β -Position des Makroradikals kein Wasserstoffatom zur Verfügung steht. Jedoch könnte sich theoretisch im Fall, der in Abbildung 5-10 (b) gezeigt ist, eine endständige Doppelbindung im Polymer bilden. In NMR-Spektren wurden bisher allerdings die entsprechenden Peaks nicht beobachtet.^[156]



In Abbildung 5-11 wird der mögliche intramolekulare Transfer zum Polymer und die anschließende Bildung von Kurzkettenverzweigungen (SCB) illustriert. Dabei ist ein Makroradikal, das nur Kopf-Schwanz-Verknüpfungen (...-CH₂-CF₂-CH₂-CF₂-...) aufweist, zur 1,5-Verschiebung eines Wasserstoffatoms nicht in der Lage, da sich in der δ-Position immer eine CF₂-Gruppe befindet. Tritt allerdings ein Fehleinbau der drittletzten Monomereinheit auf, kann es für zwei Konstellationen zu Transfer zum Polymer kommen, wie in Abbildung 5-11 illustriert ist. Im Allgemeinen tritt im PVDF insgesamt 3-5 % Fehleinbau auf.^[159] Dabei wird

ein Wasserstoffatom von der δ - in die α -Position übertragen und die Radikalfunktion befindet sich anschließend in der δ -Position, was als Mid-chain-Radikal bezeichnet wird.^[132] Mid-chain-Radikale sind im Vergleich zu endständigen Radikalen stabiler und demzufolge wird Monomer an ein MCR mit einem geringeren Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten angelagert. Dadurch entstehen Kurzkettenverzweigungen ($-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_3$ und $-\text{CH}_2-\text{CF}_2\text{H}$), deren zugehörige Peaks stets in ^{19}F -NMR-Spektren von kommerziell erhältlichen PVDF-Proben beobachtet werden.^[159-162] Zusätzlich wurde von Pianca et al. das Signal der tertiären CH-Gruppe bei -77 ppm in ^{13}C -Spektren detektiert, was auch das Auftreten von Kurzkettenverzweigungen belegt.^[159]

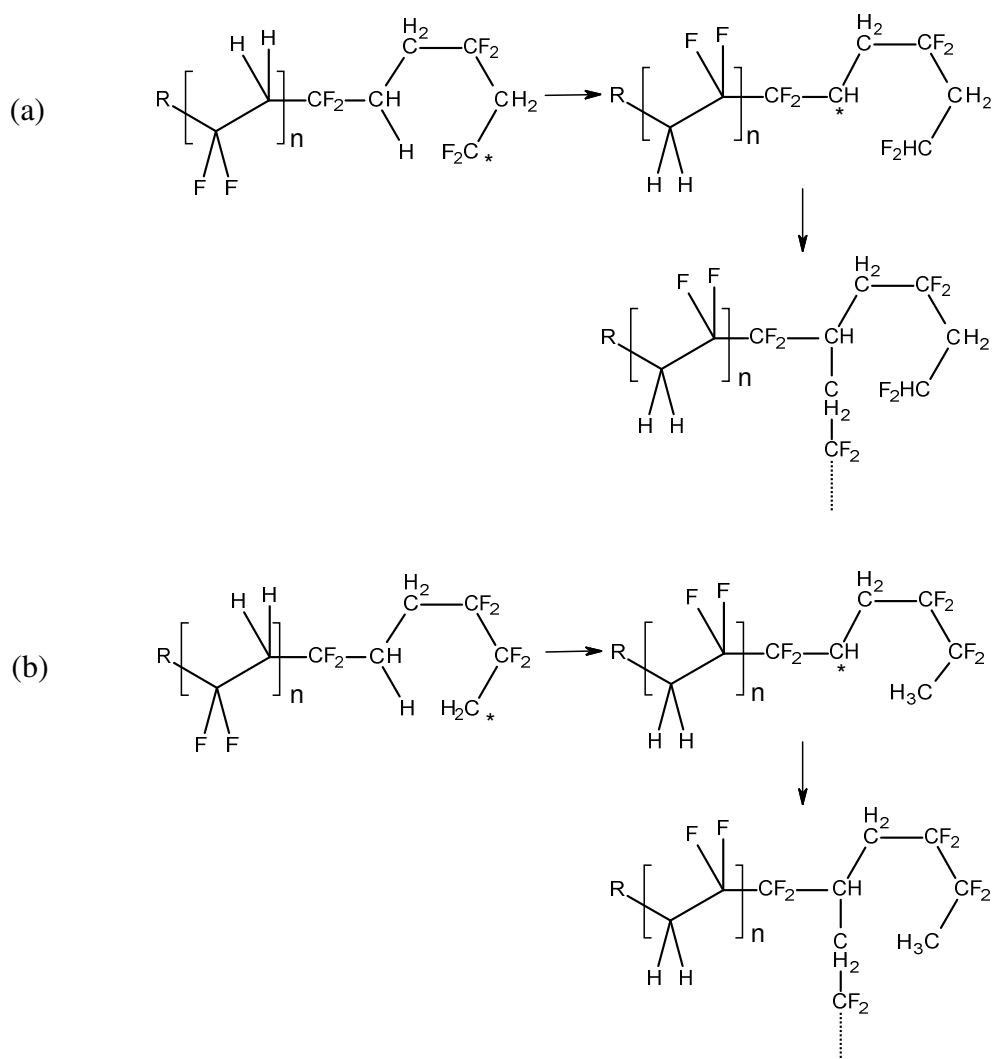


Abbildung 5-11: Intramolekularer Transfer eines Wasserstoffatoms von der Kettenmitte zum Kettenende in der VDF-Homopolymerisation.^[159]

Durch die Bildung dieser Kurzkettenverzweigungen ist bei geringen Pulsfolgeraten der lineare Zusammenhang zwischen der gebildeten Polymerkettenlänge und der Dunkelzeit zwischen den Pulsen nicht gegeben, der in Gleichung 3-33 zur Berechnung von k_p vorausgesetzt wird. Der Kettenabbruch erfolgt in einem zu großen Ausmaß durch intramolekularen Transfer zum Polymer und nicht durch Photoinitiatorradikale, die beim Auftreffen der Laserpulse entstehen. Die Bildung von Langkettenverzweigungen durch intermolekularen Wasserstoffatomtransfer ist bei hohen Polymergehalten in der Reaktionsmischung stark begünstigt, da erst dann eine räumliche Nähe von Makroradikalen und bereits terminierten Polymerketten sehr wahrscheinlich ist.^[74,163] PLP-Experimente werden jedoch in der Regel bei geringen Umsätzen unter 5 % abgebrochen und es wird daher angenommen, dass Langkettenverzweigungen unter diesen Bedingungen nicht auftreten.

Das oben beschriebene Phänomen der Bildung von Mid-chain-Radikalen wurde bisher vor allem bei Ethen- und Acrylatpolymerisationen beobachtet.^[130,164,165] Eine Erhöhung der Pulsfolgerate auf 500 Hz konnte in PLP-Experimenten mit Butylacrylat jedoch den intramolekularen Transfer zum Polymer so stark unterdrücken, dass ausreichend PLP-strukturierte MMVs erhalten wurden.^[75] Für Ethen wurden bisher keine erfolgreichen PLP-Experimente in der Literatur beschrieben. Die Ergebnisse in Abbildung 5-9 lassen für die VDF-Homopolymerisation dieselbe Schlussfolgerung zu: Erst eine drastische Verringerung der Dunkelzeit auf 0.002 s (Pulsfolgerate von 500 Hz) führt zu PLP-kontrollierten MMVs. Weiterhin wird diese These von der Tatsache unterstützt, dass die PLP-Strukturierung in der MMV immer ausgeprägter wird, je mehr HFP im Reaktionsgemisch vorgelegt wird. Dazu sind in Abbildung 5-12 die resultierenden ersten Ableitungen der Molmassenverteilungen aus PLP-Experimenten mit VDF und HFP bei einer Pulsfolgerate von 100 Hz für verschiedene Comonomerzusammensetzungen gezeigt.

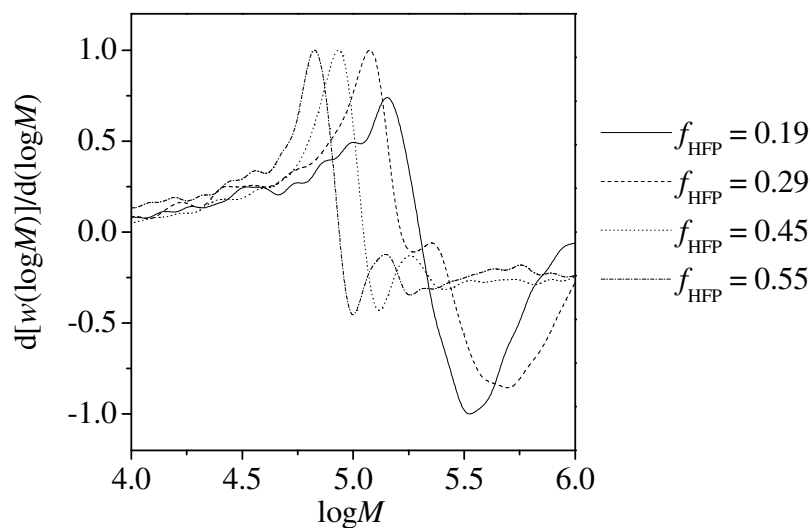


Abbildung 5-12: Erste Ableitungen der MMVs von P(VDF-co-HFP) aus PLP-Experimenten: 56-59 Gew.-% CO₂, [DMPA] = 0.004-0.040 mmol·L⁻¹, ν = 100 Hz, E_p = 4.0-6.5 mJ, p = 1050 bar und T = 90 °C.

Durch die Erhöhung des HFP-Anteils in der Comonomermischung werden weniger Mid-chain-Radikale gebildet und die MMVs sind somit deutlicher PLP-strukturiert. Dies ist dadurch erklärbar, dass der in Abbildung 5-11 beschriebene Transfer zum Polymer mit viel geringerer Wahrscheinlichkeit stattfindet, weil HFP keine Wasserstoffatome im Molekül besitzt.

5.2.2. Einfluss der Photoinitiatorkonzentration und der Bestrahlungszeit

Neben der Pulsfolgerate und der Variation der Monomermischung können auch die Laserenergie, die Photoinitiatorkonzentration und das Phasenverhalten der Reaktionsmischung einen Einfluss auf die resultierende MMV haben. In Abbildung 5-13 sind drei MMVs und ihre ersten Ableitungen bei verschiedenen Bestrahlungszeiten, Initiatorkonzentrationen und Laserenergien für VDF-HFP-PLP-Experimente mit $f_{\text{HFP}} = 0.29$ dargestellt.

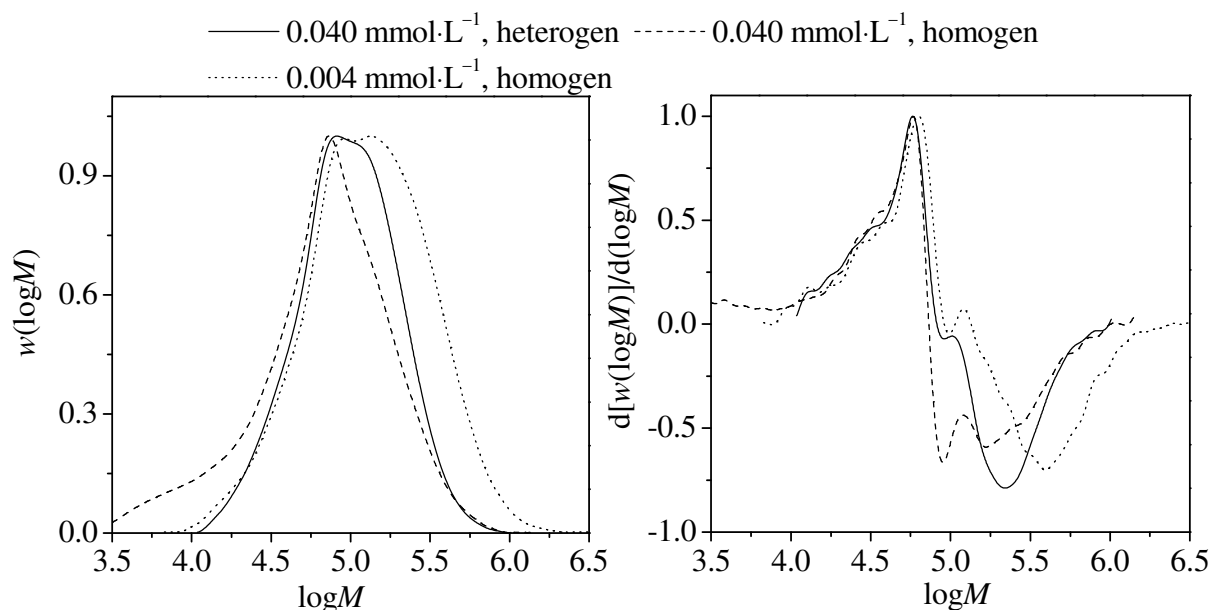


Abbildung 5-13: MMVs (links) und ihre ersten Ableitungen (rechts) von P(VDF-co-HFP) aus PLP-Experimenten: $f_{\text{HFP}} = 0.29$, 59 Gew.-% CO_2 , $p = 1000$ bar, $T = 60$ °C, $\nu = 100$ Hz, $E_p = 3.0$ -7.0 mJ.

Beim Vergleich wird deutlich, dass für beide Initiatorkonzentrationen, die sich in einer Größenordnung unterscheiden, jeweils zwei Maxima in den Ableitungen aufzufinden sind. Jedoch ist das zweite Maximum für die geringere Konzentration ausgeprägter, da die Wahrscheinlichkeit größer wird, dass Makroradikale den zweiten Puls überleben und erst beim dritten Puls terminiert werden, wenn bei jedem Puls weniger Photoinitiatorradikale gebildet werden. Bei genauer Betrachtung von Abbildung 5-13 zeigt sich auch, dass sich die Positionen der beiden Maxima (Wendepunkte in der MMV) bei Änderung der Initiatorkonzentration nicht verschieben, was besonders beim ersten Wendepunkt gut sichtbar wird. Dieser Sachverhalt dient als weiteres Konsistenzkriterium dafür, dass die Terminierung vor allem durch die bimolekulare Reaktion mit den pulswise gebildeten Primärradikalen geprägt war. Außerdem ist das in Kapitel 5.2.1. diskutierte „high termination limit“ nicht relevant für VDF-HFP-Copolymerisationen, da mit der Verringerung der Photoinitiatorkonzentration um eine Größenordnung keine signifikante Verschiebung der MMV zu höheren Molmassen einhergeht, wie es bei PLP-Experimenten mit Vinylacetat beobachtet wurde.^[166] Die Notwendigkeit der hohen Pulsfolgerate ergibt sich aus dem Auftreten des intramolekularen Transfers von Wasserstoffatomen zum Polymer bei Polymerisationen mit VDF als Monomer. Aus Abbildung 5-13 wird auch die Unabhängigkeit der Position der Wendepunkte von der verwendeten Laserenergie deutlich, was ein weiteres Konsistenzkriterium für PLP-

Experimente darstellt. Weiterhin sind zwei PLP-Experimente mit einer Photoinitiatorkonzentration von $0.040 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ bei unterschiedlichen Bestrahlungszeiten gezeigt. Heterogenes Phasenverhalten trat bei einer Bestrahlungszeit von mehr als 3.5 min auf. Die lange Reaktionszeit war zunächst gewählt worden, um genügend Probenmaterial für Analysen herzustellen. Jedoch ist der zweite Wendepunkt in Abbildung 5-13 (rechts) für das heterogene Phasenverhalten nur als Schulter in der ersten Ableitung zu erkennen. Ein vollständig homogenes Phasenverhalten während des PLP-Experiments wurde durch eine kürzere Bestrahlungszeit von 30 s erreicht. Das zweite Maximum ist nun viel ausgeprägter. Für Copolymerisationen mit geringen HFP-Anteilen in der Monomermischung und VDF-Homopolymerisationen müssen also kurze Bestrahlungszeiten gewählt werden, um ein homogenes Phasenverhalten der Reaktionsmischung während des PLP-Experiments zu garantieren.

Bei der Berechnung der k_p - und $k_{p\text{COPO}}$ -Werte mit Gleichung 3-33 wird die Monomerkonzentration der Comonomere während des PLP-Experiments als konstant angesehen. Dazu muss ein geringer Umsatz von unter 5 % gewährleistet sein, was weiter für die Wahl kurzer Bestrahlungszeiten spricht. Eine sehr geringe Abnahme der Monomerkonzentration wird aber auch durch FT-NIR-Spektren belegt, die vor und nach den PLP-Experimenten aufgenommen wurden. Ein Beispiel dafür ist in Abbildung 5-14 gezeigt.

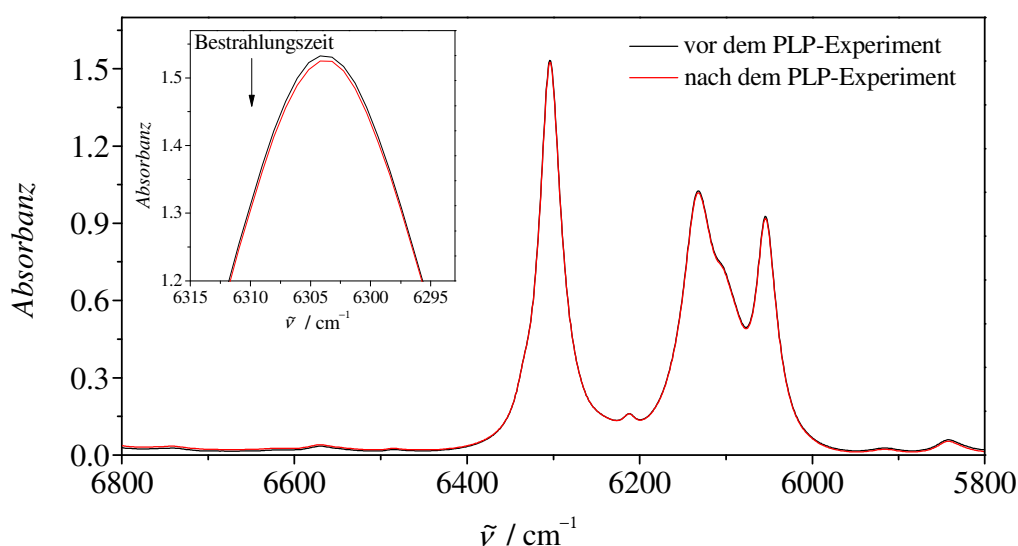


Abbildung 5-14: Vor und nach dem PLP-Experiment ($f_{\text{HFP}} = 0.45$, 56 Gew.-% CO_2 , $p = 970 \text{ bar}$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{DMPA}] = 0.040 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\nu = 100 \text{ Hz}$, $E_p = 6.0 \text{ mJ}$) aufgenommene FT-NIR-Spektren.

Dabei kann jedoch nur der charakteristische Peak von VDF bei 6303 cm^{-1} ausgewertet werden, da bei PLP-Experimenten Saphirfenster in die Hochdruckzelle eingebaut werden, die im mittleren Infrarotbereich undurchlässig sind, in dem der HFP-Peak bei 2095 cm^{-1} auftritt. Dieser VDF-Peak ist wie erwartet nach dem PLP-Experiment nur geringfügig kleiner geworden. Die Auswertung der Halbbandenintegrale der beiden vor und nach dem PLP-Experiment aufgenommenen Spektren gegen eine horizontale Basislinie (siehe Kapitel 5.1.1.) in Abbildung 5-14 ergibt einen VDF-Umsatz von unter 2 %. Außerdem ist die Basislinie des Spektrums nach dem PLP-Experiment nicht zu höheren Absorbanzen verschoben, was zudem ein Beleg für die Homogenität der Reaktionsmischung ist.

5.2.3. Schlussfolgerungen und Ergebnisse

Die Bedingungen für PLP-GPC-Experimente zur Ermittlung von k_p für VDF-Homopolymerisationen und $k_{p\text{COPO}}$ für VDF-HFP-Copolymerisationen in scCO_2 sind ähnlich wie für Acrylate sorgfältig zu wählen, um eine PLP-strukturierte Molmassenverteilung zu erhalten.^[75] Aus Kapitel 5.2.1. geht hervor, dass für VDF-Homopolymerisationen eine hohe Pulsfolgerate von idealerweise 500 Hz gewählt wird. So wird der Kettenabbruch über Transfer zum Polymer weitgehend unterdrückt und die wachsenden Makroradikale terminieren hauptsächlich in der bimolekularen Reaktion mit bei jedem Puls neu entstehenden Primärradikalen des Photoinitiators. Für VDF-HFP-Copolymerisationen hingegen ist meist eine Pulsfolgerate von 100 Hz ausreichend, da der Einbau von HFP im Makroradikal zu einer viel geringeren Wahrscheinlichkeit der intramolekularen Wasserstoffatomübertragung führt. Einzig für sehr geringe HFP-Anteile in der Comonomermischung und hohe Temperaturen sind höhere Pulsfolgeraten notwendig. Weiterhin wird idealerweise eine geringe Photoinitiatorkonzentration zwischen 0.004 und $0.040\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ verwendet. So überleben genügend Makroradikale bei ihrem Wachstum einen zweiten Puls und werden erst beim dritten Puls terminiert, wodurch ein zweiter Wendepunkt in der MMV auftritt. Für VDF-Homopolymerisationen und VDF-HFP-Copolymerisationen mit HFP-Anteilen unter 40 mol% in der Monomermischung wird eine kurze Bestrahlungszeit von unter einer Minute gewählt, um ein homogenes Phasenverhalten während der Bestrahlung zu erreichen. Bei PLP-Experimenten mit hohen HFP-Anteilen in der Reaktionsmischung könnte die Bestrahlungszeit beliebig lang gewählt werden, ohne dass ein heterogenes Phasenverhalten auftritt. Allerdings wird in der Regel eine kürzere Bestrahlungszeit genutzt, sodass der Umsatz nicht über 4 % liegt.

Anhand dieses Leitfadens konnten für PLP-Experimente mit $f_{\text{HFP}} = 0, 0.19, 0.29, 0.35, 0.45, 0.55$ und 0.69 mit 55 bis 60 Gew.-% CO_2 strukturierte Molmassenverteilungen in einem Temperaturbereich von 45 bis 90 °C und einem Druckbereich von ca. 400 bis 1100 bar erhalten werden, die zumeist zwei Maxima in der ersten Ableitung mit einem annehmbaren Konsistenzkriterium M_1/M_2 aufweisen. Exemplarisch ist die Temperaturabhängigkeit der Wendepunkte M_1 und M_2 für VDF-PLP-Experimente in 60 Gew.-% CO_2 bei 1070 bar in Tabelle 5-4 gezeigt.

Tabelle 5-4: Temperaturabhängigkeit der Wendepunkte M_1 und M_2 für VDF-PLP-Experimente in 60 Gew.-% CO_2 bei 1070 bar.

$T /$ °C	$[M] /$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$[\text{DMPA}] /$ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	$E_p /$ mJ	$\nu /$ Hz	$M_1(\text{rel.}) /$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_2(\text{rel.}) /$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	M_1/M_2
45	7.9	0.020	3.8	500	15 661	35 107	0.45
45	7.9	0.040	3.8	500	14 992	33 950	0.44
60	7.7	0.004	4.0	500	27 362	48 202	0.57
60	7.7	0.040	3.5	500	24 079	46 217	0.52
60	7.7	0.020	3.8	500	22 477	41 925	0.54
75	7.5	0.040	4.0	400	44 396	73 912	0.60
75	7.5	0.020	4.0	500	34 355	60 566	0.57
75	7.5	0.040	4.0	500	34 238	60 114	0.57
90	7.3	0.040	3.8	500	48 025	79 606	0.60
90	7.3	0.020	3.8	500	48 048	82 350	0.58
90	7.3	0.020	3.5	500	52 646	95 015	0.55

Außerdem ist beispielhaft die Druckabhängigkeit der Wendepunkte M_1 und M_2 für VDF-HFP-PLP-Experimente mit $f_{\text{HFP}} = 0.45$ in 56 Gew.-% CO_2 bei 75 °C in Tabelle 5-5 aufgeführt. Es wurde dabei aufgrund des hohen HFP-Anteils in der Comonomermischung stets eine Pulsfolgerate von 100 Hz verwendet.

Tabelle 5-5: Druckabhängigkeit der Wendepunkte M_1 und M_2 für VDF-HFP-PLP-Experimente mit $f_{\text{HFP}} = 0.45$ in 56 Gew.-% CO_2 bei 75 °C mit $\nu = 100$ Hz.

p / bar	$[M]$ / $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$[\text{DMPA}]$ / $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	E_p / mJ	$M_1(\text{rel.})$ / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_2(\text{rel.})$ / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	M_1/M_2
370	4.4	0.040	6.0	30 726	56 755	0.54
370	4.4	0.004	7.0	30 778	51 229	0.60
600	4.8	0.040	6.5	40 193	80 629	0.50
610	4.8	0.040	6.0	42 199	82 561	0.51
810	5.3	0.004	7.0	52 623	101 708	0.52
810	5.3	0.020	5.0	50 560	113 699	0.44
970	5.6	0.040	6.5	56 698	131 105	0.43
980	5.6	0.040	5.5	59 408	135 739	0.44
1030	5.7	0.040	6.0	63 020	129 305	0.49
1050	5.7	0.004	5.0	63 280	123 468	0.51

In beiden Tabellen sind für jede Reaktionsbedingung zwei oder drei Experimente aufgeführt, deren Wendepunkte gut reproduzierbar und unabhängig von der Initiatorkonzentration und der Laserenergie sind. Alle Konsistenzkriterien liegen zwischen 0.4 und 0.6, was eindeutig auf eine Kontrolle der Polymerisation durch die pulsweise Radikalbildung schließen lässt. Wie vorhergesagt, werden die Molmassen der Wendepunkte in Tabelle 5-4 mit dem Temperaturanstieg und in Tabelle 5-5 mit der Druckerhöhung größer. Sämtliche Ergebnisse der PLP-Experimente sind im Anhang in den Tabellen 7-1 bis 7-7 aufgeführt. In wenigen Fällen sind dabei auch PLP-Experimente aufgeführt, die nur einen ersten Wendepunkt besitzen oder deren Konsistenzkriterien M_1/M_2 knapp außerhalb des festgelegten Bereichs liegen. Jedoch existiert dann immer ein Wiederholungsexperiment mit einem zweiten Wendepunkt oder einem annehmbaren Konsistenzkriterium. Im Fall von $f_{\text{HFP}} = 0.45$ bei 90 °C und 370 bar ist in der Molmassenverteilung nur ein erster Wendepunkt erkennbar, der aber als scharfes Maximum in der ersten Ableitung sichtbar wird und gut reproduzierbar ist.

5.3. Mark-Houwink-Parameter

Die Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten k_p und k_{pCOPO} wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit der PLP-GPC-Methode bestimmt, deren Genauigkeit direkt von der Kalibrierung des GPC-Geräts abhängt. GPC wird zur Bestimmung der Molmassenverteilung und somit auch zur Ermittlung der Wendepunkte in der PLP-strukturierten MMV genutzt. Eine einfache, konventionelle Kalibrierung kann hier nicht erstellt werden, da Polymerstandards bekannter Molmasse und enger Verteilung für P(VDF-co-HFP) und PVDF kommerziell nicht erhältlich sind. Konventionelle Kalibrierungen werden zumeist mit PS- oder PMMA-Standards erstellt und führen für Polymere mit anderer chemischer Zusammensetzung nur zu relativen Molmassen. Über das Prinzip der universellen Kalibrierung ist eine Umrechnung dieser relativen Molmassen in absolute Molmassen dennoch möglich (siehe Kapitel 3.3.). Zur Nutzung von Gleichung 3-38 ist die Kenntnis der MH-Parameter für die Kombinationen Polymer/Lösungsmittel und Polymerstandard/Lösungsmittel bei der Mess-temperatur erforderlich.

5.3.1. Ergebnisse

Alle MMVs aus PLP-Experimenten in der vorliegenden Arbeit wurden gegen eine konventionelle PS-Kalibrierung gemessen. Der Literaturwert für PS in DMAc bei 45 °C^[167,168] beträgt $a = 0.69$ und $K = 0.013 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ und konnte durch Vermessen von PS-Standards in der hier verwendeten GPC-Anlage bei 35 °C Detektortemperatur (siehe Kapitel 4.3.1.) im Rahmen des Fehlers bestätigt werden. Ebenso sind die MH-Parameter von PVDF in DMAc bekannt: $a = 0.7$, $K = 0.045 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$.^[168,169] Allerdings wurden diese a - und K -Werte bei 25 °C und mit PVDF-Proben mit Molmassen zwischen 10^5 und $10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ bestimmt. Damit ist dieses MH-Wertepaar zur Umrechnung der M_1 - und M_2 -Werte der in dieser Arbeit ermittelten PLP-strukturierten MMVs ungeeignet, die für PVDF zwischen 7000 und 95 000 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ liegen (siehe Kapitel 5.2.3. und 7.1.). MH-Parameter gelten zuverlässig nur in dem Molmassenbereich, in dem sie ermittelt wurden; weit außerhalb dieses Bereichs treten Fehler in der Molmassenbestimmung von bis zu 40 % auf.^[144] Die MH-Parameter wurden daher im Rahmen dieser Arbeit für den erforderlichen Molmassenbereich experimentell bestimmt.

Daneben sind auch die MH-Parameter für VDF-HFP-Copolymere unterschiedlicher Komposition nicht literaturbekannt. Coote et al. haben zwar gezeigt, dass sich die MH-Parameter für MMA-Styrol-Copolymere aus den Werten der beiden Homopolymere ableiten lassen.^[170] Da

Polyhexafluorpropen aber synthetisch nicht herstellbar ist, muss dieser Ansatz für P(VDF-co-HFP) verworfen werden. Zudem können MH-Parameter für sehr viele Copolymere, wie etwa P(BA-co-MMA), mit dieser Herangehensweise ohnehin nicht ermittelt werden.^[95] Daher werden auch die MH-Parameter für verschiedene Copolymerzusammensetzungen hier experimentell bestimmt. Die hierfür verwendeten P(VDF-co-HFP)- und PVDF-Proben stammen aus PLP-Synthesen bei 60 °C und ca. 1050 bar, bei denen dieselbe Pulsfolgerate wie in den PLP-Experimenten genutzt wird. So wird gewährleistet, dass die für die Bestimmung der MH-Parameter verwendeten Polymere ebenso wenige Kurzkettenverzweigungen aufweisen wie die zu charakterisierenden Polymere aus den PLP-Experimenten. Sowohl die Reaktionstemperatur als auch die geringe Zahl der Verzweigungen im Polymer haben keinen signifikanten Einfluss auf die gemessenen MH-Parameter und die daraus berechneten k_p -Werte.^[171] Details zur Synthese und Aufarbeitung der Polymerproben sind in Kapitel 4.4.3. beschrieben.

Die Polymere wurden zur Bestimmung von a und K in einer GPC-Anlage vermessen, die sowohl mit einem RI- als auch mit einem Viskositätsdetektor ausgestattet ist. Für diese konzentrationsabhängigen Messungen ist die exakte Kenntnis der eingewogenen Masse der Polymerprobe und des Lösungsmittelvolumens essentiell. Daher wurde eine Waage mit einer Messgenauigkeit von 10^{-4} g zur Probenpräparation verwendet. Die Konzentration wurde so gewählt, dass ein hinreichend hohes Signal-Rausch-Verhältnis für die Viskositätsmessung erreicht wird, aber die Polymerlösungen immer noch als verdünnt angesehen werden können, da bei zu hohen Polymerkonzentrationen die GPC-Säulen überladen werden. Daher werden Konzentrationen von unter $5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ gewählt, die weit unterhalb der Überlappungskonzentration c^* liegen, die bei Polymerlösungen den verdünnten vom semi-verdünnten Bereich trennt. Oberhalb dieser Konzentrationen treten in Polymerlösungen Überlappungen und Verhakungen der Polymere miteinander auf.^[172] Laut Simha et al. ist als grobe Näherung eine reziproke Abhängigkeit der Überlappungskonzentration von der intrinsischen Viskosität ausreichend, die über Gleichung 3-37 mit der Molmasse des Polymers verknüpft ist.^[173] Das Programm WinGPC liefert aus der gemessenen intrinsischen Viskosität und den über die universelle Kalibrationskurve ermittelten absoluten Molmassen die doppelt-logarithmische MH-Auftragung. In der logarithmierten Form von Gleichung 3-37 entspricht der Anstieg dem Parameter a und der Achsenabschnitt $\log K$. Jede Polymerprobe wurde mehrmals vermessen, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu überprüfen. In Abbildung 5-15 sind 14 MH-Auftragungen von drei VDF-HFP-Copolymerproben mit $F_{\text{HFP}} = 0.11$ dargestellt.

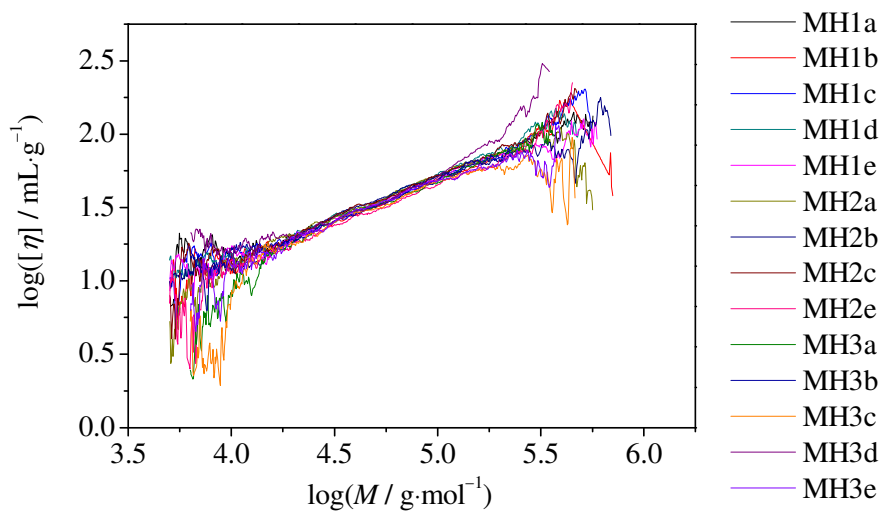


Abbildung 5-15: Gemessene MH-Auftragung für breit verteilte PLP-Proben von P(VDF-co-HFP) mit $F_{\text{HFP}} = 0.11$.

Dabei kann ein linearer Bereich für Molmassen zwischen $\log M = 4.2$ und $\log M = 5.2$ unterschieden werden von zwei Bereichen unterhalb $\log M = 4.2$ bzw. oberhalb $\log M = 5.2$, die ein unzureichendes Signal-Rausch-Verhältnis aufweisen. Diese Grenzsetzung erfolgte lediglich durch eine visuelle Inspektion, wobei die MH-Auftragungen ähnliche Anstiege und Achsenabschnitte aufzuweisen scheinen. Die MH-Parameter werden zunächst über eine Linearisierung zwischen $\log M = 4.2$ und $\log M = 5.2$ bestimmt, deren Ergebnisse in Tabelle 5-6 aufgeführt sind. Die ermittelten MH-Parameter weichen zum Teil stark voneinander ab. Um den Fehler zu quantifizieren, wird der Variationskoeffizient c_v nach folgender Gleichung berechnet:

$$c_v = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \% \quad 5-5$$

Er stellt eine relative Standardabweichung dar, die die Standardabweichung s auf den Mittelwert \bar{x} bezieht. Für die Daten in Tabelle 5-6 ergibt sich damit ein Variationskoeffizient für a von 2 % und für K von 12 %. Es wird deutlich, dass die a - und K -Werte unterschiedlich stark streuen. Grundsätzlich sind die beiden MH-Parameter eng miteinander gekoppelt, sodass eine Mittelwertbildung der einzelnen Werte a und K nicht sinnvoll ist. Vom Zahlenwert unterschiedliche MH-Parameterpaare können überdies zu denselben umgerechneten Molmassen und somit auch k_p -Werten führen. In Tabelle 5-6 sind daher zusätzlich die mit Gleichung 3-38 berechneten absoluten Molmassen für eine vorgegebene relative Molmasse von $50\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ aufgelistet.

Tabelle 5-6: Über Linearisierung im Molmassenbereich zwischen $\log M = 4.2$ und $\log M = 5.2$ ermittelte MH-Parameter für P(VDF-co-HFP) mit $F_{\text{HFP}} = 0.11$ und die jeweiligen Ergebnisse der Umrechnung einer relativen Molmasse von $50\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ mit Gleichung 3-38 in die absolute Molmasse $M(\text{abs.})$.

Probe	a	$K / \text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	$M(\text{abs.}) / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($M(\text{rel.}) = 50\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
MH1a	0.591	0.0580	38 295
MH1b	0.578	0.0624	39 882
MH1c	0.585	0.0592	39 344
MH1d	0.601	0.0521	38 337
MH1e	0.580	0.0633	38 995
MH2a	0.569	0.0741	37 983
MH2b	0.578	0.0665	38 305
MH2c	0.581	0.0649	38 129
MH2e	0.577	0.0588	41 692
MH3a	0.591	0.0540	40 054
MH3b	0.594	0.0533	39 586
MH3c	0.573	0.0636	40 751
MH3d	0.605	0.0494	38 600
MH3e	0.567	0.0703	39 813

Es wurden jeweils die MH-Parameter aus der Literatur für Polystyrol ($a = 0.69$, $K = 0.013\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$) und aus den einzelnen Linearisierungen für P(VDF-co-HFP) mit $F_{\text{HFP}} = 0.11$ verwendet. Die resultierenden absoluten Molmassen weichen trotz verschiedener Kombinationen von a und K maximal 6 % von ihrem Mittelwert ab. Das liegt im Rahmen des Fehlers der GPC. Im Grunde sind demnach alle Wertepaare für a und K in Tabelle 5-6 zur Umrechnung der Molmassen geeignet. Für die gemessenen MH-Auftragungen der anderen Copolymerzusammensetzungen und PVDF stellt sich stets das gleiche Problem. Zunächst wird für jede Copolymerzusammensetzung ein Wertepaar an MH-Parametern subjektiv ausgewählt, dass den linearen Bereich aller Messkurven im Mittel gut beschreibt. Die ausgewählten a - und K -Werte sind Tabelle 5-7 aufgeführt.

Tabelle 5-7: Ausgewählte MH-Parameter in DMAc mit 0.1 Gew.-% LiBr bei 35 °C Detektortemperatur für PVDF und P(VDF-co-HFP) unterschiedlicher Komposition.

F_{HFP}	a	$K / \text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$
0	0.700	0.0157
0.09	0.770	0.0058
0.11	0.573	0.0636
0.13	0.564	0.0790
0.17	0.551	0.0827
0.21	0.521	0.1007
0.29	0.555	0.0420

Dennoch bleibt die Auswahl eines Wertepaares für jede Copolymerzusammensetzung ohne objektive Kriterien anspruchsvoll. Um das offenkundige Problem der Kopplung von a und K zu überwinden, wird im folgenden Kapitel 5.3.2. ein neuartiger Ansatz zur Objektivierung der Auswahl der Linearisierungsgrenzen und des Wertepaars an MH-Parametern für jede Copolymerkomposition verfolgt.

5.3.2. Datenanalyse und Diskussion

Die Datenanalyse in diesem Kapitel wurde von M. Drache aus dem Institut für Technische Chemie auf Grundlage der GPC-Messdaten der vorliegenden Arbeit ausgeführt.^[174] Durch sie soll eine Auswahl der zur Auswertung berücksichtigten MH-Auflösungen und eine Festlegung der Grenzen der Linearisierung nach objektiven Kriterien getroffen werden. Da alle Linearisierungen hohe Regressionskoeffizienten R^2 ergeben, sind diese als Auswahlkriterium ungeeignet. Die bestimmten MH-Parameter werden in Gleichung 3-38 zur Berechnung der absoluten Molmasse des ersten Wendepunkts M_1 von PLP-strukturierten Molmassenverteilungen und somit auch zur Berechnung der k_p -Werte über Gleichung 3-33 verwendet. Für jede Comonomer- und jede daraus resultierende Copolymerzusammensetzung werden im Anhang in den Tabellen 7-1 bis 7-7 Datensätze für relative M_1 -Werte bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken aufgeführt. Wird etwa für einen M_1 -Wert aus Tabelle 7-3 ($f_{\text{HFP}} = 0.29$, $F_{\text{HFP}} = 0.11$) $k_{p\text{COPO}}$ unter Nutzung aller MH-Wertepaare aus Tabelle 5-6 berechnet, ergibt sich ebenfalls eine Streuung der k_p -Werte, die sich wiederum als Variationskoeffizient quantifizieren lässt. Das Ziel der Optimierung ist es, die Summe der Variationskoeffizienten aller k_p -Werte aus den PLP-Experimenten für eine Comonomer-

zusammensetzung zu minimieren. Die Freiheitsgrade dieser Optimierung sind die Auswahl der geeigneten MH-Auftragungen aus Abbildung 5-15 und die Grenzen der Linearisierung $\log M_{\text{Start}}$ und $\log M_{\text{Ende}}$. Es gilt die Randbedingung, dass mindestens fünf der gemessenen MH-Auftragungen am Ende der Optimierung bestehen bleiben. Weiterhin werden ausreichend große Fenster für Molmassenbereiche vorgegeben, in denen sich Werte für $\log M_{\text{Start}}$ und $\log M_{\text{Ende}}$ befinden können. Das Ergebnis dieser Optimierung für P(VDF-co-HFP) mit $F_{\text{HFP}} = 0.11$ (Tabelle 7-3) ist in Abbildung 5-16 dargestellt.

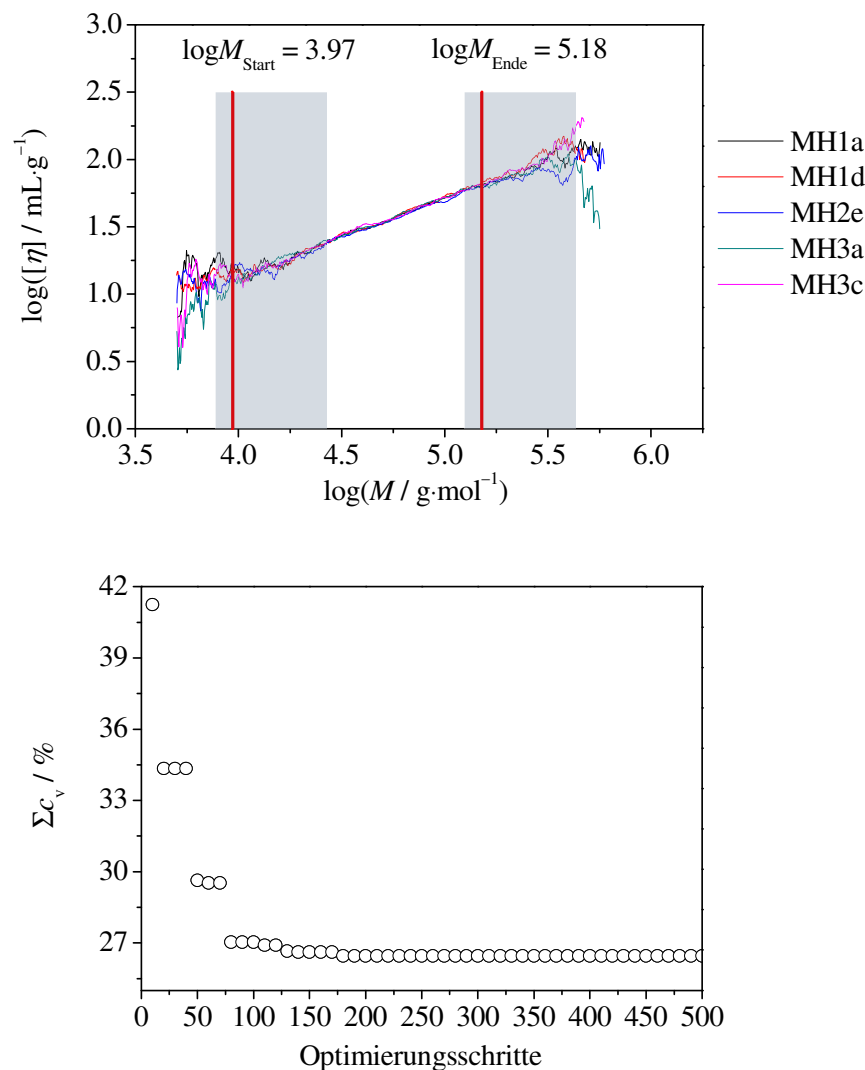


Abbildung 5-16: Ergebnis der Optimierung: Verbleibende MH-Auftragungen für P(VDF-co-HFP) mit $F_{\text{HFP}} = 0.11$ und Grenzen der Linearisierung (oben) sowie die dazugehörige Entwicklung der Summe der Variationskoeffizienten der k_{pCOPO} -Werte mit den Optimierungsschritten (unten).

Die Optimierung wird über einen genetischen Algorithmus umgesetzt. Es ist ein stochastisches Suchverfahren, bei dem es zu einer schrittweisen Annäherung an die optimale Lösung kommt. Von den in Abbildung 5-15 gezeigten 14 MH-Auftragungen sind als Ergebnis der Optimierung die fünf in Abbildung 5-16 (oben) aufgeführten übrig. Die Summe der Variationskoeffizienten von k_{pCOPO} ist durch die Optimierung signifikant verringert worden, wie in Abbildung 5-16 (unten) dargestellt ist. Nach etwa 180 Optimierungsschritten wird eine minimale Summe der Variationskoeffizienten erhalten. In Abbildung 5-16 (oben) sind die Fenster, in denen die Grenzen der Linearisierung gesucht wurden, grau unterlegt und die finalen Grenzen sind rot dargestellt. Dabei ist wichtig, dass sich $\log M_{\text{Start}}$ und $\log M_{\text{Ende}}$ nicht an den Rändern der vorgegebenen Fenster befinden. Das heißt, dass z. B. nicht unbedingt der engste Molmassenbereich der optimale zur Auswertung ist, obwohl die MH-Auftragung dort am wenigsten verrauscht ist. Die obere Grenze bei $\log M = 5.18$ wäre näherungsweise auch ohne Optimierung ausgewählt worden, hingegen offenbart sich die untere optimale Grenze bei $\log M = 3.97$ erst durch die angewandte Datenanalyse. In Abbildung 5-17 ist das Ergebnis der Datenanalyse für PVDF unter Nutzung der Daten aus Tabelle 7-1 gezeigt.

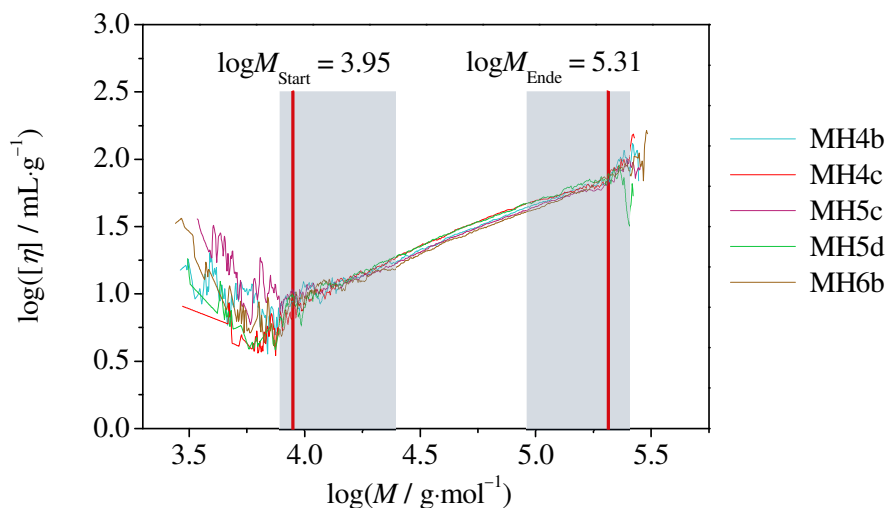


Abbildung 5-17: Ergebnis der Optimierung: Verbleibende MH-Auftragungen für PVDF und Grenzen der Linearisierung.

Abermals ergeben sich fünf MH-Auftragungen mit den optimalen Grenzen (rot). Im Gegensatz zum Ergebnis für $F_{\text{HFP}} = 0.11$ in Abbildung 5-16 (oben) sind $\log M_{\text{Start}}$ und $\log M_{\text{Ende}}$ hier eher an den äußeren Rändern der vorgegebenen Fenster zu finden. Die aus der Datenanalyse ermittelte

Grenzsetzung und die Werte für a und K , die für die Umrechnung im Folgenden genutzt werden, sind in Tabelle 5-8 für die untersuchten Copolymerkompositionen angegeben.

Tabelle 5-8: Aus der Datenanalyse ermittelte MH-Parameter in DMAc mit 0.1 Gew.-% LiBr bei 35 °C Detektortemperatur für PVDF und P(VDF-co-HFP) unterschiedlicher Komposition.

f_{HFP}	F_{HFP}	a	$K /$ $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	$M_{\text{Start}} /$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_{\text{Ende}} /$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
0	0	0.683	0.0180	8900	207 000
0.19	0.09	0.788	0.0045	13 800	170 000
0.29	0.11	0.596	0.0550	9500	153 000
0.35	0.13	0.574	0.0710	16 200	131 000
0.45	0.17	0.558	0.0749	23 900	135 000
0.55	0.21	0.575	0.0548	25 000	141 000
0.69	0.29	0.605	0.0270	15 700	179 000

Aus den fünf durch die Optimierung für jede der unterschiedlichen Zusammensetzungen ausgewählten MH-Auftragungen (siehe z. B. Abbildung 5-16) wird dabei jeweils nur ein Paar für a und K für die Berechnung der absoluten Molmassen verwendet. Dazu werden zunächst alle relativen M_1 -Werte aus einem zugehörigen Datensatz (siehe Kapitel 5.2.3. und 7.1.) in absolute M_1 -Werte und schließlich in k_p -Werte umgerechnet. Es wird sodann dasjenige MH-Paar von den fünf verbliebenen MH-Auftragungen ausgewählt, bei dem die geringste Abweichung zu allen mittleren k_p -Werten eines Datensatzes besteht. Die so ermittelten Wertepaare für a und K für verschiedene Copolymerzusammensetzungen sind in Tabelle 5-8 aufgeführt.

Grundsätzlich sind die MH-Parameter ein Maß für die Wechselwirkung des Polymers mit dem Lösungsmittel und somit auch für die geometrische Gestalt des Polymers in Lösung. Für Polymere in einem guten Lösungsmittel liegt der a -Wert zwischen 0.5 und 0.8.^[129] In Tabelle 5-8 liegen sie zwischen 0.558 und 0.788. Es wird deutlich, dass der a -Wert hier tendenziell immer kleinere Werte unter 0.6 annimmt, je mehr HFP im Copolymer eingebaut ist. Durch mehr HFP im Copolymer erhöht sich der Fluoranteil im Makromolekül, was vermutlich zu geringeren Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten und dem nicht-fluorierten Lösungsmittel DMAc führt. Allgemein bedeutet ein kleiner a -Wert eine verminderte hydrodynamische Dimension des gelösten Polymers infolge der attraktiven intramolekularen Wechselwirkungen der Polymersegmente.^[175] Die Werte für K liegen zwischen 0.0045 und 0.0749 $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$, was ein typischer Bereich ist.^[129]

Der ermittelte a -Wert für PVDF von 0.683 ist etwas niedriger als der Literaturwert von 0.700. Im Gegensatz zum Literaturwert von $K = 0.045 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ wurde experimentell ein geringerer Wert von $0.018 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ bestimmt. Die Literaturwerte wurden jedoch bei einer 10°C tieferen Temperatur und vor allem mit Polymeren größerer Molmasse bestimmt.^[169] Es ist von entscheidender Bedeutung, dass die Molmassenbereiche der für die MH-Parameter-Bestimmung verwendeten Polymere mit den Molmassen der ersten Wendepunkte in den PLP-strukturierten MMVs übereinstimmen. Nur in dem Fall kann angenommen werden, dass stets ähnliche Wechselwirkungen zwischen Polymer und Lösungsmittel herrschen. Die in Kapitel 5.2.3. bestimmten Werte für M_1 und M_2 liegen überwiegend in den in Tabelle 5-8 aufgeführten Molmassenbereichen. Es wird angenommen, dass die wenigen Wendepunkte, die bei nur geringfügig kleineren Molmassen als $\log M_{\text{Start}}$ liegen, dennoch mit den bestimmten MH-Parametern umgerechnet werden können.

In Tabelle 5-9 werden die aus der Datenanalyse erhaltenen optimalen MH-Parameter mit den in Kapitel 5.3.1. subjektiv ausgewählten Wertepaaren verglichen. Dazu werden die mit Gleichung 3-38 berechneten absoluten Molmassen für eine vorgegebene relative Molmasse von $50\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ aufgelistet. Für die Umrechnung wurden jeweils die MH-Parameter aus der Literatur für Polystyrol ($a = 0.69$, $K = 0.013 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$)^[167,168] und die in Tabelle 5-9 aufgelisteten optimalen Wertepaare verwendet.

Tabelle 5-9: Vergleich der Ergebnisse: MH-Parameter für PVDF und P(VDF-co-HFP) und deren Verwendung zur Umrechnung einer relativen Molmasse von $50\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ mit Gleichung 3-38 in die absolute Molmasse $M(\text{abs.})$.

Ergebnisse ohne Datenanalyse				Ergebnisse Datenanalyse		
F_{HFP}	a	$K /$ $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	$M(\text{abs.}) /$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	a	$K /$ $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	$M(\text{abs.}) /$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
0	0.700	0.0157	41 987	0.683	0.0180	43 106
0.09	0.770	0.0058	48 375	0.788	0.0045	50 015
0.11	0.573	0.0636	40 751	0.596	0.0550	38 303
0.13	0.564	0.0790	37 710	0.574	0.0710	37 743
0.17	0.551	0.0827	39 994	0.558	0.0749	40 638
0.21	0.521	0.1007	43 305	0.575	0.0548	44 192
0.29	0.555	0.0420	60 172	0.605	0.0270	56 241

Die berechneten absoluten Molmassen für jede Copolymerzusammensetzung weichen nur bis zu 6 % voneinander ab. Es wird daraus deutlich, dass eine Auswahl der MH-Parameter auch ohne Datenanalyse zulässig gewesen wäre. Aufgrund des objektiveren Charakters der Auswahl von a - und K -Werten aus der Datenanalyse werden diese Wertepaare dennoch bevorzugt.

Die durch die Datenanalyse ermittelten MH-Parameter sind in Abhängigkeit von der Copolymerzusammensetzung in Abbildung 5-18 dargestellt, wobei zunächst kein klarer Zusammenhang für die stark gekoppelten MH-Parameter mit der Copolymerzusammensetzung sichtbar wird. Der a - und der K -Wert für $F_{\text{HFP}} = 0.09$ scheinen dabei besonders stark vom Trend abzuweichen. Dabei tritt ein ungewöhnlich hoher a -Wert von 0.788, aber gleichzeitig ein sehr geringer K -Wert von $0.0045 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ auf. Ein MH-Paar mit einem geringeren a -Wert von ca. 0.6 und einem höheren K -Wert von ca. $0.028 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ würde bei der Umrechnung von relativen Molmassen mit Gleichung 3-38 zu ähnlichen absoluten Molmassen führen wie mit dem durch die Datenanalyse ermittelten MH-Parameterpaar, es würde jedoch wesentlich besser zum Verlauf der anderen MH-Parameter mit der Zusammensetzung passen. Die Annahme dieses korrigierten Wertepaars würde aber wiederum nicht auf objektiven Kriterien beruhen.

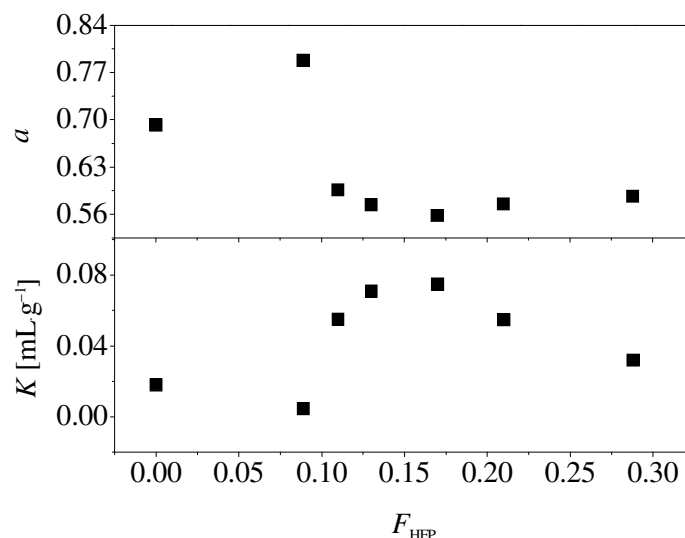


Abbildung 5-18: Abhängigkeit der MH-Parameter a und K für PVDF und P(VDF-co-HFP) von der Copolymerzusammensetzung.

In der Literatur finden sich für andere Copolymere Beispiele für den Verlauf von a und K mit der Copolymerzusammensetzung, die in Abbildung 5-19 illustriert sind. Dabei wird jeweils

die lineare Interpolation zwischen den nächstgelegenen gemessenen a - und K -Werten, wie in Abbildung 5-19 dargestellt, einem Polynomfit vorgezogen, da die damit berechneten MH-Parameter stets stark vom verwendeten Grad des Polynoms abhängen.^[151,176]

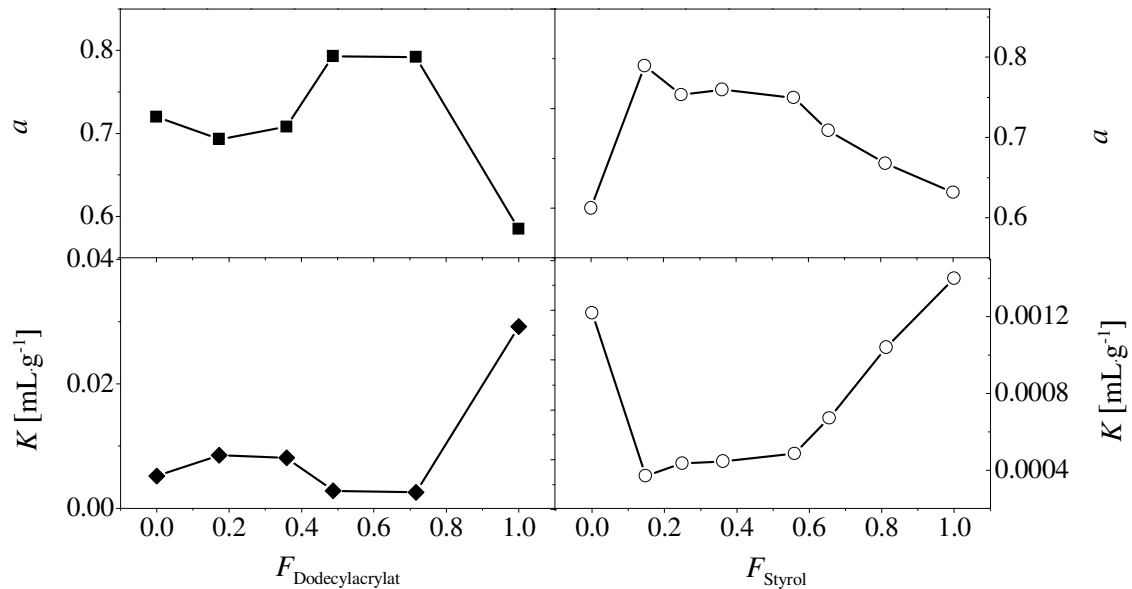


Abbildung 5-19: Abhängigkeit der MH-Parameter a und K für P(Dodecylmethacrylat-co-Dodecylacrylat)^[176] (links) und P(BA-co-Styrol)^[151] (rechts) von der Copolymerzusammensetzung mit linearer Interpolation (—).

Hierbei werden unterschiedliche Kurvenverläufe beobachtet, aber einen deutlichen Ausreißer gibt es bei beiden Literaturbeispielen nicht. Es wird daher getestet, was eine Selektion der Datenpunkte aus Abbildung 5-18 am Verlauf der MH-Parameter mit der Copolymerkomposition und anschließend an den resultierenden k_{pCOPO} -Werten in Abhängigkeit vom Comonomerverhältnis ändern würde.

In Abbildung 5-20 sind die aus der Datenanalyse erhaltenen MH-Parameter aufgetragen, wobei der Wert bei $F_{HFP} = 0.09$ ausgespart wurde.

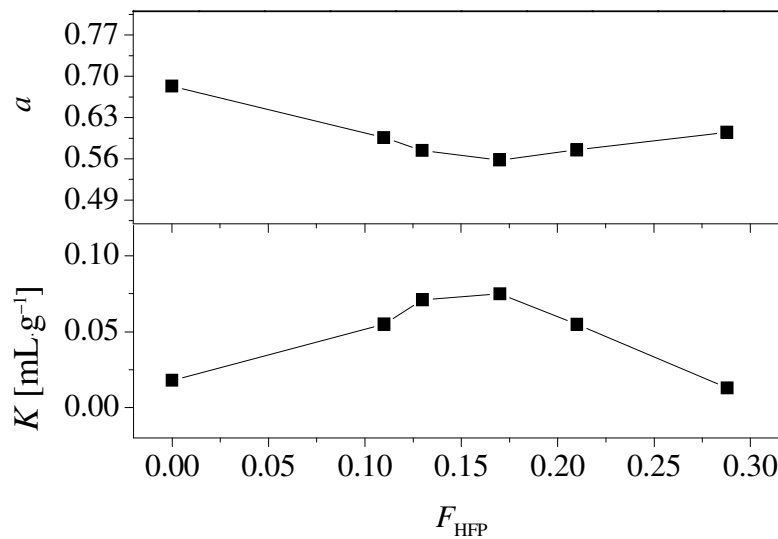


Abbildung 5-20: Abhängigkeit der MH-Parameter a und K für PVDF und P(VDF-co-HFP) von der Copolymerzusammensetzung mit linearer Interpolation (—) ohne Verwendung des Messwerts bei $F_{\text{HFP}} = 0.09$.

Dabei ergibt sich ein physikalisch sinnvoller Verlauf der MH-Parameter, wie er auch in der Literatur zu finden ist.^[151] Die MH-Parameter zwischen benachbarten Messwerten können mit linearer Interpolation auch für Copolymerisationssysteme mit anderen HFP-Anteilen bestimmt werden, ohne die MH-Parameter für diese neu messen zu müssen. Durch die lineare Interpolation wird für $F_{\text{HFP}} = 0.09$ ein wesentlich geringerer a -Wert und ein größerer K -Wert erhalten. Die Auswirkung dieser neuen Werte auf die Berechnung des k_{pCOPO} -Wertes ist in Abbildung 5-21 dargestellt. Dazu wurden die k_{pCOPO} -Werte für jede Comonomerzusammensetzung aus einem dazugehörigen Messwert M_1 (Wendepunkt in der PLP-strukturierten MMV) unter Verwendung der MH-Parameter aus dem ursprünglichen Datenset (Abbildung 5-18) und dem modifizierten Datenset (Abbildung 5-20) berechnet. Die Daten wurden aus PLP-Experimenten mit 56 bis 60 Gew.-% CO_2 , bei einem Druck von 1050 bar und einer Reaktionstemperatur von 45 bzw. 90 °C erhalten.

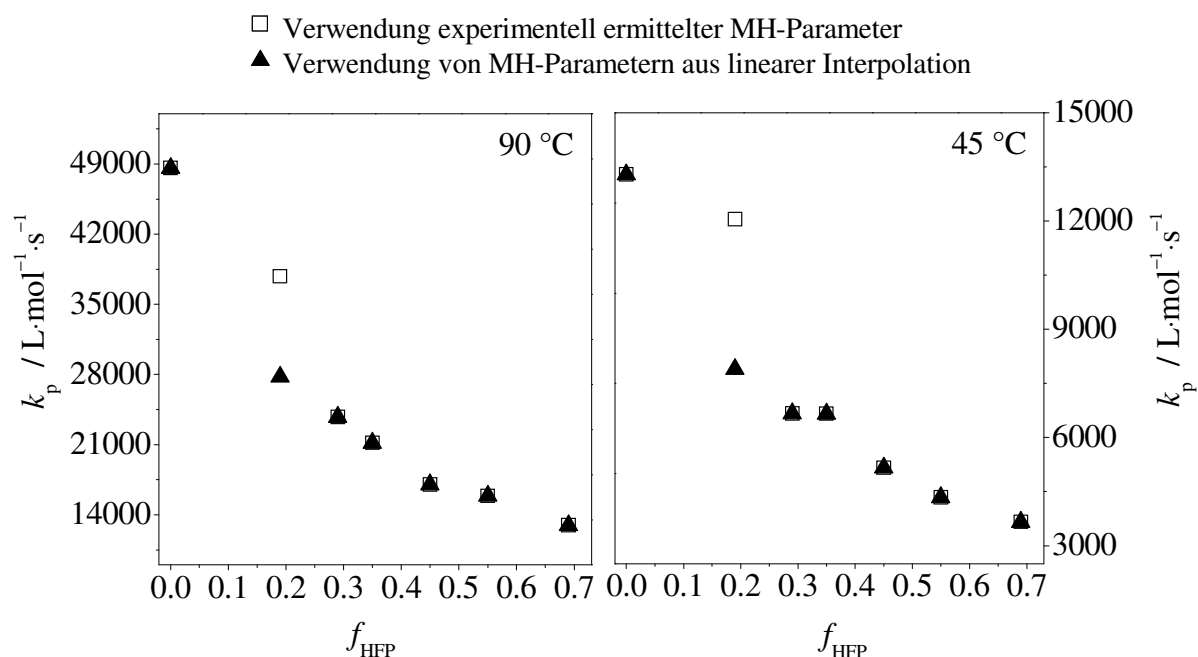


Abbildung 5-21: Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient k_p der VDF-Homopolymerisation und VDF-HFP-Copolymerisation in 55 bis 60 Gew.-% CO_2 bei 1050 bar in Abhängigkeit von der Comonomerzusammensetzung. Die Berechnung erfolgte mit MH-Parametern aus Abbildung 5-18 und Abbildung 5-20.

Es werden bei $f_{\text{HFP}} = 0.19$ ($F_{\text{HFP}} = 0.09$) sehr unterschiedliche $k_{p\text{COPO}}$ -Werte erhalten, die zwischen 30 und 50 % voneinander abweichen. Bei den experimentell ermittelten MH-Parametern (offene Quadrate) steigt k_p zwischen 69 mol% und 29 mol% HFP moderat an. Bei weiterer Verringerung des HFP-Gehalts wird dann ein starker Anstieg für k_p bei 19 mol% HFP beobachtet, während anschließend nur ein geringer Anstieg in k_p zu 0 mol% HFP erfolgt. Diese Kurvenform ist sehr ungewöhnlich und wurde bisher für kein anderes System beobachtet. Für die Styrol-Acrylat- und Methacrylat-Acrylat-Copolymerisationen, bei denen auch sehr unterschiedlich reaktive Monomere copolymerisiert werden, tritt eine starke Erhöhung in k_p erst bei sehr hohen Acrylatanteilen auf.^[151,176] Es ist nicht ersichtlich, warum ein Verlauf wie der experimentell ermittelte und in Abbildung 5-21 (offene Quadrate) dargestellte bei der VDF-HFP-Copolymerisation auftreten sollte. Bei Verwendung der linearen Interpolation für die MH-Parameter bei $F_{\text{HFP}} = 0.09$ ergeben sich wesentlich geringere k_p -Werte (Abbildung 5-21, geschlossene Dreiecke). Dieser Verlauf von k_p mit der Zusammensetzung ist verständlicher, da der starke Anstieg in k_p erst zur VDF-Homopolymerisation erfolgt. Das spricht für die Tatsache, dass die gemessenen MH-

Parameter für $F_{\text{HFP}} = 0.09$ fehlerbehaftete Ausreißer sind. Im Folgenden werden daher die aus der linearen Interpolation erhaltenen a - und K -Werte für $F_{\text{HFP}} = 0.09$ ($a = 0.612$, $K = 0.048 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$) verwendet. Auch Kowollik nutzt nur sehr wenige gemessene MH-Parameter mit einer großen Schrittweite zur Interpolation und erhält dennoch einen sinnvollen Verlauf von k_{pCOPO} mit der Copolymerkomposition für das von ihm untersuchte System Dodecylmethacrylat/Dodecylacrylat.^[176] Es scheint daher zulässig, die MH-Parameter für $F_{\text{HFP}} = 0.09$ alternativ über eine lineare Interpolation zwischen den benachbarten Datenpunkten zu ermitteln.

5.4. Wachstumskinetik der VDF-Homopolymerisation in scCO₂

Mit den in Kapitel 5.2.3. erarbeiteten Reaktionsbedingungen für PLP-Experimente wurde die Temperatur- und Druckabhängigkeit von k_p der VDF-Homopolymerisation untersucht. Es wurden dabei hohe Pulsfolgeraten von 400 und 500 Hz verwendet, um kurze Dunkelzeiten zwischen den Pulsen zu realisieren und so die Wahrscheinlichkeit, dass Transfer zum Polymer stattfindet, stark zu verringern. Die erhaltenen Polymerketten sollen hauptsächlich linear sein, sodass PLP-strukturierte Molmassenverteilungen erhalten werden (Kapitel 5.2.1., Abbildung 5-9). Es muss dabei sichergestellt sein, dass der gemessene k_p -Wert tatsächlich dem Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten des linear wachsenden Makroradikals entspricht und keine Anteile des Wachstums am MCR enthält.

Bei Acrylatpolymerisationen, die auch verstärkt Transfer zum Polymer und die Bildung von MCRs zeigen, wurde beobachtet, dass der gemessene Geschwindigkeitskoeffizient k_p^{app} stark von der Pulsfolgerate abhängt.^[177] Dies ist in Abbildung 5-22 für die BA-Substanzpolymerisation bei 20 °C dargestellt.

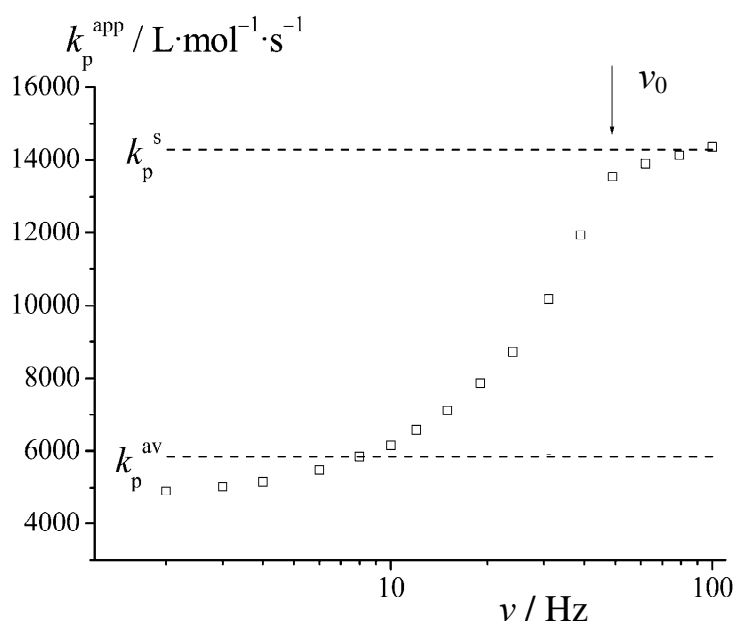


Abbildung 5-22: Abhängigkeit des gemessenen Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten k_p^{app} der BA-Substanzpolymerisation von der Pulsfolgerate in PLP-Experimenten bei 20 °C. Gestrichelte Linien zeigen die Werte für k_p^s und k_p^{av} .^[177]

Die k_p^{app} -Werte verlaufen dabei mit steigender Pulsfolgerate s-förmig zwischen zwei Grenzwerten. Der Grenzwert k_p^s bei hohen Pulsfolgeraten entspricht ausschließlich dem Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten des sekundären Radikals ohne intramolekularen Transfer

zum Polymer und Wachstum am MCR. Bei niedrigen Pulsfolgeraten dagegen tritt verstärkt Transfer zum Polymer auf und es wird der tatsächliche Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient k_p^{av} beobachtet, der sowohl das Wachstum am sekundären Radikal als auch am tertiären MCR sowie den intramolekularen Transfer zum Polymer beinhaltet. Über Gleichung 5-6 besteht ein Zusammenhang zwischen k_p^{av} und dem Geschwindigkeitskoeffizienten des intramolekularen Transfers zum Polymer k_{bb} , des Wachstums am sekundären Radikal k_p^s und am tertiären MCR k_p^t .^[177]

$$k_p^{av} = k_p^s - \frac{k_p^s - k_p^t}{1 + \frac{k_p^t[M]}{k_{bb}}} \quad \text{mit } k_p^s \gg k_p^t \quad 5-6$$

Die Pulsfolgerate ν_0 in Abbildung 5-22 ist die Grenze, unter der sich die k_p^{app} -Werte stark verringern, da darunter Wachstum nicht mehr ausschließlich am sekundären, linear wachsenden Radikal auftritt.

In der vorliegenden Arbeit soll das Wachstum des linear wachsenden VDF-Makroradikals untersucht werden. Es ist daher essentiell, dass die bestimmten k_p -Werte im Bereich des k_p^s -Grenzwerts liegen, in dem kein Transfer zum Polymer stattfindet. Für PLP-Experimente der VDF-Homopolymerisation in 60 Gew.-% CO_2 bei 1050 bar und Reaktionstemperaturen von 45 und 90 °C hat T. Laba gezeigt, dass k_p^{app} mit Erhöhung der Pulsfolgerate steigt. Da Transfer zum Polymer bei hohen Temperaturen verstärkt stattfindet, wurde für 45 °C der Grenzwert k_p^s bereits bei 200 Hz und für 90 °C bei 400 Hz erreicht.^[178,179] Es kann damit angenommen werden, dass in der vorliegenden Arbeit bei allen VDF-PLP-Experimenten mit Pulsfolgeraten von 400 und 500 Hz der Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient des ausschließlich linear wachsenden Radikals k_p^s bestimmt wurde, da diese Pulsfolgeraten über dem Grenzwert ν_0 liegen.

5.4.1. Temperaturabhängigkeit von k_p

Die Temperaturabhängigkeit von k_p wurde für die VDF-Homopolymerisation in scCO_2 im Temperaturbereich von 45 bis 90 °C für verschiedene Druckbereiche untersucht. Der CO_2 -Gehalt lag bei den Experimenten zwischen 58.3 und 62.4 Gew.-%. Die Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Druck sowie Monomerkonzentration und die Ergebnisse wie relative und absolute Molmassen am ersten und zweiten Wendepunkt, das Konsistenzkriterium M_1/M_2 und die resultierenden k_p -Werte sind im Anhang in Tabelle 7-1 aufgeführt.

Es wurden folgende MH-Parameter zur Umrechnung verwendet: $a_{\text{PVDF}} = 0.683$, $K_{\text{PVDF}} = 0.0180 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, $a_{\text{PS}} = 0.690$ und $K_{\text{PS}} = 0.0130 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$. Der Zusammenhang von k_p und der Reaktionstemperatur wird über die Arrheniusgleichung 5-7 beschrieben. Durch Anpassung der experimentell ermittelten k_p -Daten an die linearisierte Form der Arrheniusgleichung 5-8 werden die Aktivierungsparameter bestimmt:

$$k_p = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad 5-7$$

$$\ln k_p = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad 5-8$$

mit dem prä-exponentiellen Faktor A (auch Stoß- bzw. Frequenzfaktor genannt), der Aktivierungsenergie E_a und der idealen Gaskonstante R . Die Arrheniusauftragungen für Drücke von 400, 600, 800 und 1070 bar sind in Abbildung 5-23 dargestellt.

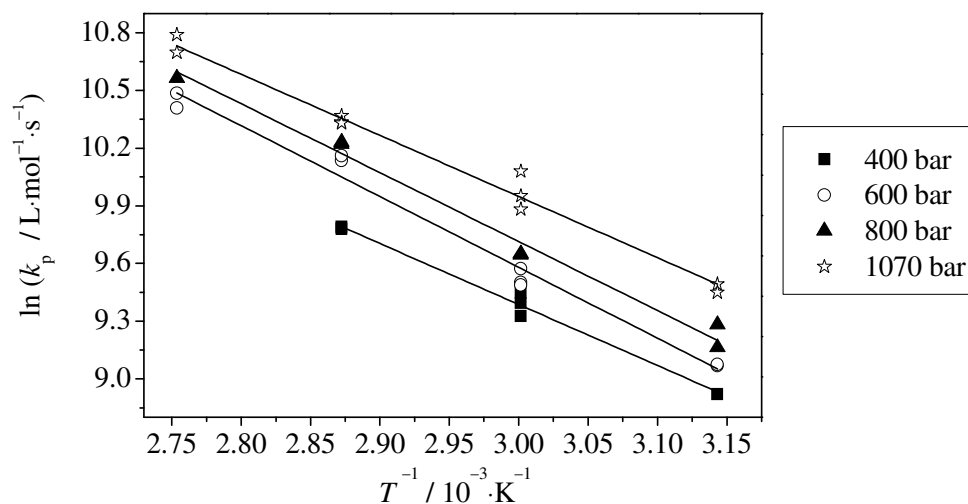


Abbildung 5-23: Temperaturabhängigkeit von k_p bei verschiedenen Drücken für die VDF-Homopolymerisation in ca. 60 Gew.-% CO_2 mit linearer Anpassung.

Die k_p -Werte in Abbildung 5-23 zeigen einen ähnlichen Anstieg mit der Temperatur für jeden Druck. Es war nicht möglich, geeignete PLP-Bedingungen für 90 °C und 400 bar zu finden, weshalb ein entsprechender Datenpunkt fehlt. Die Ergebnisse aus den Linearisierungen sind mit den zugehörigen Standardfehlern in Tabelle 5-10 aufgeführt.

Tabelle 5-10: Im Temperaturbereich von 45 bis 90 °C mit der Messwertanzahl N bestimmte Aktivierungsenergien E_a und prä-exponentielle Faktoren A für die angegebenen Drücke p .

p / bar	N	E_a / kJ·mol ⁻¹	$A \times 10^{-8}$ / L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹
400	6	26.4 ±3.3	1.6 +1.8/ -0.7
600	9	30.6 ±3.0	9.1 +6.4/ -3.8
800	7	29.8 ±3.1	7.8 +5.8/ -3.3
1070	11	26.4 ±2.1	2.9 +1.3/ -0.9

Sowohl die Aktivierungsenergien als auch die prä-exponentiellen Faktoren weisen keinen eindeutigen Trend mit steigendem Druck auf. Aufgrund des hohen experimentellen Aufwands bei Hochdruck-PLP-Experimenten sind für jeden Druck nur wenige Datenpunkte verfügbar. Dies führt zu relativ hohen Standardfehlern, sodass sich die E_a - und A -Werte in Tabelle 5-10 im Rahmen ihrer Fehler nicht signifikant voneinander unterscheiden. Der größte Fehler wird bei der Linearisierung mit nur sechs Datenpunkten für einen Druck von 400 bar beobachtet.

5.4.2. Druckabhängigkeit von k_p

Die Druckabhängigkeit von k_p wurde für die VDF-Homopolymerisation in ca. 60 Gew.-% CO₂ im Druckbereich von ca. 400 bis 1100 bar für verschiedene Temperaturen untersucht. Die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse sind im Anhang in Tabelle 7-1 zusammengestellt. Die Druckabhängigkeit von k_p wird im Allgemeinen über die Gleichung 5-9 beschrieben:

$$\frac{d \ln k_p}{dp} = - \frac{\Delta V^\#}{R \cdot T} \quad 5-9$$

mit dem Aktivierungsvolumen $\Delta V^\#$. Die Auftragung von k_p mit dem Druck ist in Abbildung 5-24 für Temperaturen von 45, 60, 75 und 90 °C mit den zugehörigen linearen Anpassungen über Gleichung 5-9 dargestellt.

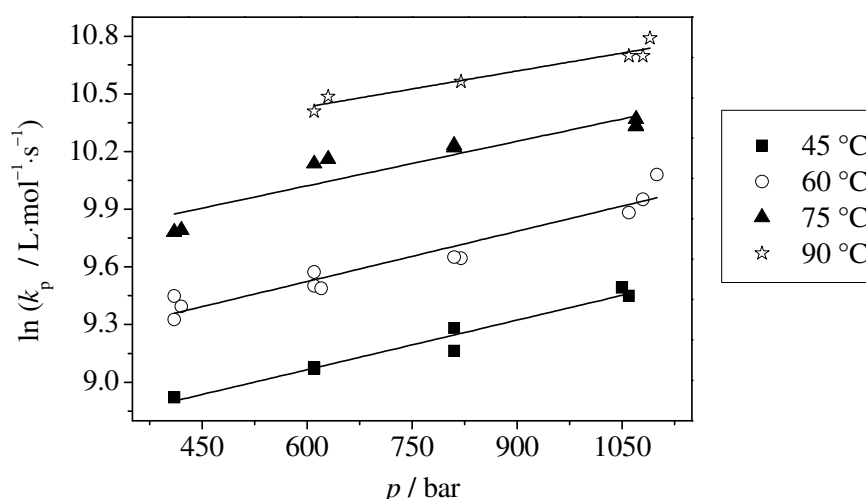


Abbildung 5-24: Druckabhängigkeit von k_p bei verschiedenen Temperaturen für die VDF-Homopolymerisation in ca. 60 Gew.-% CO_2 mit linearer Anpassung.

Die k_p -Werte steigen wie erwartet mit dem Druck an. Die Ergebnisse aus den Linearisierungen sind mit den zugehörigen Standardfehlern in Tabelle 5-11 aufgeführt.

Tabelle 5-11: Im Druckbereich p bei verschiedenen Temperaturen T mit der Messwertanzahl N bestimmte Aktivierungsvolumina $\Delta V^\#$.

$T / ^\circ\text{C}$	N	p / bar	$\Delta V^\# / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
45	7	410-1060	-22.7 ± 4.0
60	11	410-1100	-24.1 ± 4.3
75	6	410-1070	-22.4 ± 6.6
90	9	610-1090	-18.8 ± 4.8

Die Aktivierungsvolumina zeigen ebenfalls keinen Trend mit der Temperatur auf und haben relativ hohe Standardfehler. Das bedeutet, dass die wahren $\Delta V^\#$ -Werte im Rahmen des Fehlers alle den gleichen Wert annehmen können. Der größte Fehler wird wie schon in Tabelle 5-10 bei der Linearisierung mit nur sechs Datenpunkten für eine Reaktionstemperatur von 90 °C erhalten.

5.4.3. Mastergleichung für k_p der VDF-Homopolymerisation in scCO_2

Für künftige Modellierungen ist die Anwendung der in den Kapiteln 5.4.1. und 5.4.2. ermittelten funktionalen Zusammenhänge des k_p -Werts bei konstantem Druck oder konstanter Temperatur wenig anwenderfreundlich. Daher wird eine Mastergleichung für k_p gesucht, die einem weiten Temperatur- und Druckbereich überspannt. Die multiple Regression, die zu

einer Mastergleichung $\ln k_p = f(p, T)$ führt, wurde von M. Drache aus dem Institut für Technische Chemie unter Verwendung der Daten in Tabelle 7-1 erarbeitet.^[174] Die Regression wurde auf Grundlage von Gleichung 5-10 erstellt, die in dieser Form bereits erfolgreich zur Beschreibung der Druck- und Temperaturabhängigkeit von k_p für Ethenpolymerisationen in Substanz genutzt wurde.^[180]

$$\ln k_p = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T} - \frac{\Delta V^\# \cdot p}{R \cdot T} \quad 5-10$$

Die Anpassung der Modellfunktion an die experimentellen Daten erfolgte mit Hilfe des Statistikpakets R.^[181] Die experimentellen Daten aus Tabelle 7-1 für $k_p = y$ wurden als Vektoren in der Dimension der Zahl der experimentellen Datenpunkte bereitgestellt. Der Druck und die Temperatur werden in zwei Termen t_1 und t_2 im Regressionsmodell berücksichtigt. Der Modellansatz wird analog zu Gleichung 5-10 wie in den folgenden Gleichungen ausgedrückt gewählt:

$$y_i = a_0 + a_1 \cdot t_{1,i} + a_2 \cdot t_{2,i} \quad \text{mit } 1 \leq i \leq 33 \quad 5-11$$

$$t_{1,i} = \frac{1}{R \cdot T} \quad 5-12$$

$$t_{2,i} = \frac{p}{R \cdot T} \quad 5-13$$

Mit den über multiple Regression mit dem Modellansatz in Gleichungen 5-11 bis 5-13 bestimmten Koeffizienten a_0 , a_1 und a_2 werden die Aktivierungsparameter A , E_a und $\Delta V^\#$ berechnet. Für die VDF-Homopolymerisation in ca. 60 Gew.-% scCO₂ ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $30.2 \pm 0.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ein prä-exponentieller Faktor von $(4.66 + 1.34 / -1.03) \cdot 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ und ein Aktivierungsvolumen von $-22.7 \pm 1.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Diese Parameter gelten in einem weiten Druck- und Temperaturbereich. Beim Vergleich dieser Werte mit den ermittelten Aktivierungsparametern in den Tabellen 5-10 und 5-11 wird deutlich, dass die Standardfehler von A , E_a und $\Delta V^\#$ in der multiplen Regression deutlich kleiner sind. Die multiple Regression basiert im Gegensatz zu relativ kleinen Teildatensätzen, auf denen die Linearisierungen in Kapitel 5.4.1. und 5.4.2. beruhen, auf dem gesamten Datensatz an k_p -Werten für die VDF-Homopolymerisation. Weiter wurden die Linearisierungen zur Temperaturabhängigkeit der k_p -Werte in Kapitel 5.4.1. auf der Grundlage von Messdaten durchgeführt, die bei leicht unterschiedlichen Drücken ($\pm 20 \text{ bar}$) ermittelt wurden,

ohne dass dies in der Linearisierung zu berücksichtigen. Bei der multiplen Regression werden die k_p -Werte hingegen mit der genauen Temperatur und dem genauen Druck einbezogen. Beide Voraussetzungen minimieren den Fehler der bestimmten Parameter. Die resultierende Mastergleichung 5-14 kann in Modellen zur Berechnung des Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten der VDF-Homopolymerisation im Temperaturbereich von 45 bis 90 °C und im Druckbereich von 400 bis 1100 bar verwendet werden.

$$\ln k_p = 19.96 - \frac{3633\text{K}^{-1}}{T(\text{K})} + \frac{0.27 \cdot p(\text{bar})}{T(\text{K})} \quad 5-14$$

In Abbildung 5-25 sind die mit der Mastergleichung 5-14 berechneten k_p -Werte im untersuchten Druck- und Temperaturbereich als Gitternetzlinienoberfläche illustriert und die experimentell bestimmten k_p -Werte aus Tabelle 7-1 dargestellt.

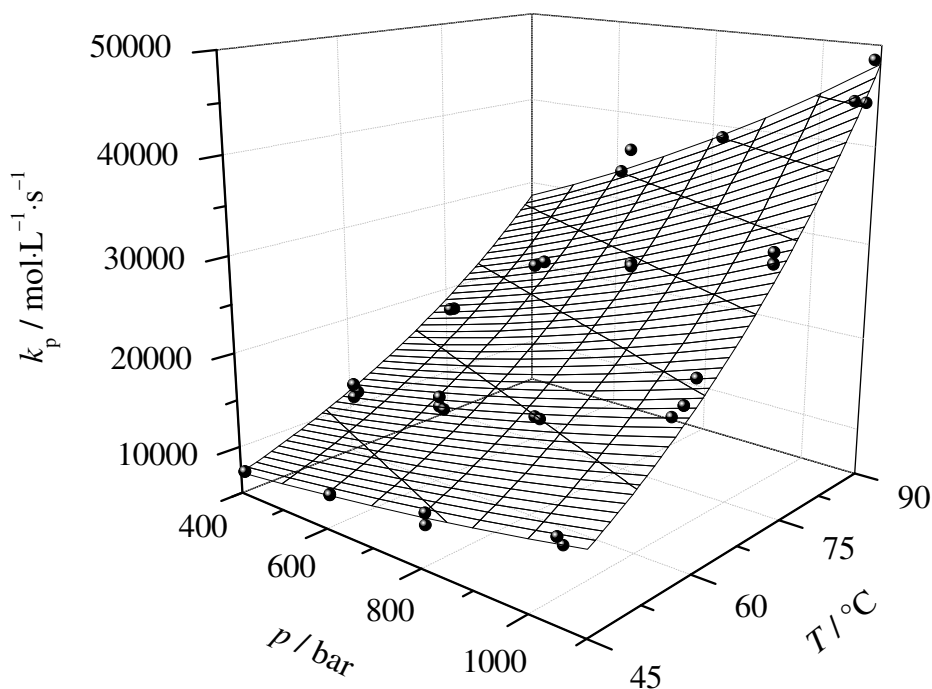


Abbildung 5-25: Vergleich der experimentellen k_p -Daten (Datenpunkte) mit den über die Mastergleichung 5-14 berechneten k_p -Daten (Gitternetzlinien) für die VDF-Homopolymerisation in ca. 60 Gew.-% CO_2 .

Die experimentellen k_p -Daten zeigen nur geringe Abweichungen von der in Abbildung 5-25 aufgespannten Gitternetzoberfläche. In Abbildung 5-26 sind die experimentellen $\ln k_p^{\text{exp.}}$ -

Werte gegen die bei den entsprechenden Reaktionsbedingungen mit Gleichung 5-14 berechneten $\ln k_p^{\text{ber.}}$ -Werte aufgetragen.

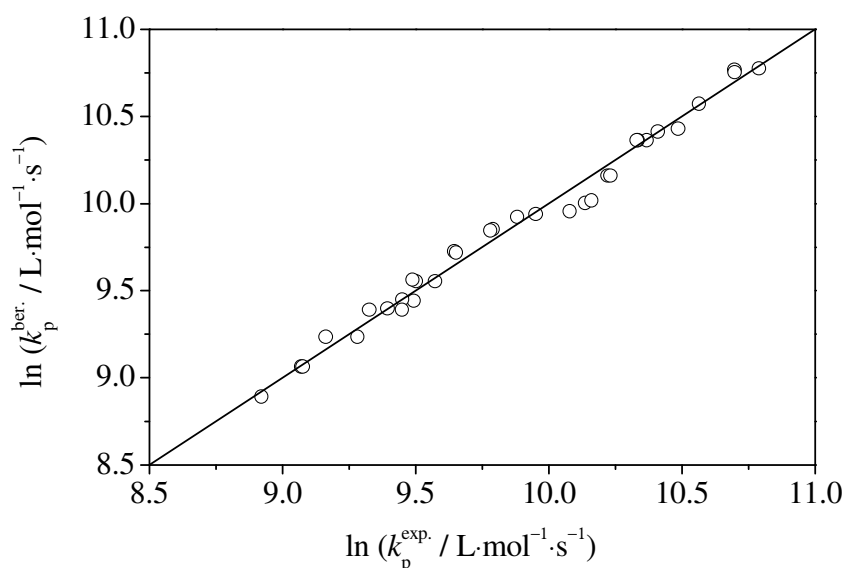


Abbildung 5-26: Vergleich der mit der Mastergleichung 5-14 berechneten Daten $\ln k_p^{\text{ber.}}$ mit den experimentellen Daten $\ln k_p^{\text{exp.}}$.

Die dargestellte Gerade entspricht keiner Linearisierung, sondern zeigt den Verlauf der Wertepaare ($\ln k_p^{\text{exp.}}$, $\ln k_p^{\text{ber.}}$) an, bei denen eine vollständige Übereinstimmung zwischen den Modell- k_p -Werten und den experimentellen k_p -Werten vorliegen würde. Die Datenpunkte in Abbildung 5-26 weichen nur geringfügig von der Gerade ab und zeigen keine systematische Abweichung bevorzugt in eine bestimmte Richtung. k_p für die VDF-Homopolymerisation in ca. 60 Gew.-% scCO₂ kann folglich im untersuchten Druck- und Temperaturbereich sehr gut mit dem Modellansatz in Gleichungen 5-11 bis 5-13, den Koeffizienten a_0 , a_1 und a_2 und der daraus resultierenden Mastergleichung 5-14 beschrieben werden.

5.4.4. Diskussion

In Tabelle 5-12 sind die in der multiplen Regression bestimmten Aktivierungsparameter A , E_a und ΔV^\ddagger zusammen mit dem für 60 °C und 1000 bar berechneten k_p -Wert für die VDF-Homopolymerisation in CO₂ aufgeführt. Zusätzlich sind zum Vergleich die Literaturwerte für die Substanzpolymerisation von Ethen, Styrol, Methacrylnitril, Methylmethacrylat und Butylacrylat aufgelistet.

Tabelle 5-12: Aktivierungsenergien E_a , prä-exponentielle Faktoren A , Aktivierungsvolumina ΔV^\ddagger und Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten k_p für unterschiedliche Monomere in verschiedenen Druck- und Temperaturbereichen.

Monomer	$T /$ °C	$p /$ bar	$E_a /$ kJ·mol ⁻¹	$A \times 10^{-8} /$ L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹	$\Delta V^\ddagger /$ cm ³ ·mol ⁻¹	$k_p /$ L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹ (60 °C, 1000 bar)
VDF in CO ₂	45-90	400-1100	30.2	4.66	-22.7	19 414
Ethen ^[180]	190-230	1950-2900	34.3	0.19	-27.0	208
Styrol ^[74]	30-90	1-2800	32.5	0.43	-11.7	549
Methacrylnitril ^[182]	10-60	-	29.7	0.03	-	-
MMA ^[74]	-1-90	1-2000	22.4	0.03	-16.7	1500
BA in CO ₂ ^[183]	-9-20	200-2000	17.0	0.17	-12.2	55 985

Da bisher keine Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten und dazugehörige Aktivierungsparameter für fluoriierte Olefine literaturbekannt sind, ist ein direkter Vergleich mit Literaturdaten nicht möglich. Allerdings sind Daten für das nicht-fluorierte Analogon Ethen in einem Temperaturbereich zwischen 190 und 230 °C und in einem Druckbereich von 1950 bis 2900 bar verfügbar,^[180] die in Modellierungen erfolgreich verwendet werden.^[184] Die Werte wurden jedoch nicht unter Nutzung der PLP-GPC-Methode, sondern mittels SP-PLP-NIR-Methode bestimmt. Damit sind lediglich die gekoppelten Geschwindigkeitskoeffizienten des Wachstums und der Terminierung k_p/k_t zugänglich und nur unter bestimmten Annahmen auch individuelle Geschwindigkeitskoeffizienten. Obwohl in diesen Experimenten ein anderer Temperatur- und Druckbereich verwendet wurde als in der vorliegenden Arbeit, wird für Vergleichszwecke der k_p -Wert für Ethen bei 60 °C und 1000 bar berechnet.

Beim Vergleich der so berechneten k_p -Werte für Ethen mit den hier für VDF bestimmten Werten wird deutlich, dass der k_p -Wert für VDF um zwei Größenordnungen höher ist als für Ethen. Die beiden Fluoratome im VDF-Molekül scheinen einen starken Einfluss auf die Stabilität sowie Reaktivität der VDF-Makroradikale und auf die Reaktivität des Monomers zu haben. Schweer et al. haben für Ethen eine nicht-aktivierte Doppelbindung beschrieben, was

ein langsames Kettenwachstum und einen geringen Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten zur Folge hat.^[180] Das stimmt auch mit den Untersuchungen von Fischer et al. überein, in denen beschrieben wird, dass elektronenreiche Alkene mit elektronenarmen Radikalen wesentlich schneller reagieren als mit elektronenreichen Radikalen.^[185] Für elektronenarme Alkene gilt dies analog. Wenn Ethen homopolymerisiert, sind die wachsenden Makroradikale und Monomere eher elektronenreich, da die Wasserstoffatome keinen ziehenden induktiven Effekt zeigen. Damit ist die Wachstumsgeschwindigkeit gering. VDF hingegen zeigt im Monomermolekül selbst einen elektronenreichen und einen elektronenarmen Teil. An der Molekülseite, an der zwei Fluoratome sitzen, verursacht die extrem hohe Elektronegativität des Fluors einen stark ziehenden induktiven Effekt und führt zu einer geringen Elektronendichte am Kohlenstoffatom. Auf der anderen Molekülseite, die zwei Wasserstoffatome trägt, ist die Elektronendichte im Vergleich höher. Daraus ergibt sich eine viel reaktivere Doppelbindung als beim Ethen und die Wachstumsgeschwindigkeit wird erhöht. Dieser Hypothese zufolge sollte bei VDF-Polymerisationen hauptsächlich Kopf-Schwanz-Addition stattfinden. In der Literatur werden auch tatsächlich nur 3-5 % Kopf-Kopf- und Schwanz-Schwanz-Verknüpfungen beschrieben.^[159] Das unterstützt die Gültigkeit der von Fischer et al. beschriebenen Regeln für die Monomeraddition an Radikale bei der VDF-Homopolymerisation.^[185] Der k_p -Wert für VDF ist jedoch geringer als der sehr hohe Wert für Polymerisation von Butylacrylat in CO_2 . Bei Acrylaten steht die Doppelbindung in Konjugation mit der Carbonylgruppe und ist daher partiell positiv. Daher sind Acrylate noch reaktivere Monomere.

Der Vergleich der hier ermittelten Aktivierungsenergie von $30.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für das Wachstum in der VDF-Homopolymerisation mit den Literaturwerten zeigt, dass der Wert für VDF signifikant höher ist als für Acrylate, aber geringer als für Styrol und Ethen. Die Aktivierungsenergie beschreibt allgemein den Einfluss von elektronischen Effekten auf den Wachstumsschritt. Der außergewöhnlich hohe E_a -Wert für Ethen wird mit der nicht-aktivierten Doppelbindung erklärt, die nur Wasserstoffatome trägt.^[180] Ein Vergleich mit dem E_a -Wert für VDF ist schwierig, da beide Werte für sehr unterschiedliche Temperaturbereiche bestimmt wurden. Styrol bildet ein sehr stabiles Makroradikal, Acrylate dagegen weniger stabile, sekundäre Makroradikale. Da in VDF-Makroradikalen die Radikalfunktion zumeist am C-Atom der CF_2 -Gruppe sitzt, wirkt sich der elektronenziehende Effekt der stark elektronegativen Fluoratome aus und trägt zur Stabilisierung des Radikals bei. Die Aktivierungsenergie für VDF stimmt mit der von Methacrylnitril gut überein. Im Methacrylnitril-

makroradikal erzeugt die Cyanogruppe ebenfalls einen stark ziehenden Effekt auf das C-Atom, das die Radikalfunktion trägt. Daher erscheint ein E_a -Wert für VDF im Bereich von Methacrylnitril verständlich.

Der prä-exponentielle Faktor beschreibt grundsätzlich den Einfluss von sterischen Effekten auf den Wachstumsschritt. A für VDF ist mit einem Wert von $4.7 \cdot 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ signifikant höher als für alle anderen in Tabelle 5-12 aufgeführten Monomere. Das bedeutet, dass die wachsenden Kettenenden des Makroradikals im Übergangszustand aufgrund ihrer höheren Beweglichkeit leichter rotieren können. Im Vergleich zu Styrol und BA treten im VDF keine sterisch anspruchsvollen Seitengruppen auf. Zusätzlich ist das VDF-Molekül im Gegensatz zu Ethen teilweise fluoriert, was zu geringeren intra- und intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten führt. Dies lässt eine viel höhere Beweglichkeit im Übergangszustand zu. Ein ähnlich starker Effekt auf den prä-exponentiellen Faktor wurde auch bei einem fluorierten Methacrylat im Vergleich zu nicht-fluorierten Methacrylaten beobachtet.^[77]

Das Aktivierungsvolumen beschreibt den Druckeinfluss auf Geschwindigkeitskoeffizienten. Das Aktivierungsvolumen für VDF ist mit $-22.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ vom Absolutwert her geringer als für Ethen, aber signifikant höher als für Acrylate und Styrol. In der Literatur wird für Acrylate und Styrol ein geringeres Aktivierungsvolumen beschrieben als für Methacrylate. Der sterische Anspruch im Übergangszustand ist für Styrol und Acrylate ähnlich, da diese Monomere im Gegensatz zu Methacrylaten nur einen Substituenten in der α -Position besitzen.^[74] Diese Argumentation ergibt jedoch keine schlüssige Erklärung für das sehr hohe Aktivierungsvolumen von Ethen. Dieses Monomer ist sehr wenig sterisch gehindert und müsste somit den geringsten ΔV^\ddagger -Wert besitzen. Für Olefine scheinen noch andere Faktoren eine Rolle zu spielen. Es wird vermutet, dass sich auch der Dichteunterschied zwischen dem Monomer und seinem Polymer entscheidend auf das Aktivierungsvolumen auswirkt. Bei Polymerisationen von Ethen und VDF unter Druck ist eine stetige Volumenabnahme mit der Reaktionszeit zu beobachten. Grundsätzlich besitzen Polymere eine höhere Dichte als ihre Monomere und somit tritt bei jeder Polymerisation eine Volumenabnahme auf. Jedoch ist die Größe der Volumenkontraktion stark unterschiedlich. In Tabelle 5-13 sind die Monomerdichten bei den angegebenen Temperaturen und Drücken im Vergleich mit den Dichten der Polymere aufgeführt.

Tabelle 5-13: Dichten von Monomeren bei den angegebenen Temperaturen und Drücken, Polymerdichten und Dichteverringering bei der Polymerisation.

Monomer/ Polymer	$T / ^\circ\text{C}$	p / bar	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (Monomer)	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (Polymer)	Dichteverringering / %
Styrol/ PS	25	1	0.9 ^[186]	1.0 ^[187]	10
MMA/ PMMA	25	1	0.9 ^[188]	1.2 ^[189]	25
Ethen/ Polyethylen	200	2000	0.5 ^[190]	1.0 ^[189]	50
VDF/ PVDF	60	1000	1.1 ^[70]	1.8 ^[189]	40

Bei Styrol und Methacrylaten nimmt die Dichte bei der Polymerisation nur um 10 bis 25 % ab. Für Ethen wird bei den typischen Reaktionsbedingungen eine Dichteverringering von 50 % und somit die größte Volumenkontraktion beobachtet (siehe Tabelle 5-13). Das führt zu einer starken Druckabhängigkeit der Wachstumsreaktion und erklärt das hohe Aktivierungsvolumen für Ethen. Der Unterschied in den Dichten für VDF und PVDF ist mit 40 % ebenfalls hoch, aber deutlich geringer als für Styrol oder MMA. Damit wird verständlich, dass ΔV^\ddagger mit $-22.7 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ für die Wachstumsreaktion von VDF einen Wert zwischen denen von Ethen und Styrol bzw. MMA einnimmt.

5.5. Wachstumskinetik der VDF-HFP-Copolymerisation in scCO₂

In Kapitel 5.2.3. wurden geeignete Reaktionsbedingungen für PLP-Experimente der VDF-HFP-Copolymerisation in 55-59 Gew.-% scCO₂ definiert. Dabei muss mit Verringerung des HFP-Gehalts eine immer höhere Pulsfolgerate gewählt werden, um ausreichend PLP-strukturierte MMVs zu erhalten. Es wird daher angenommen, dass mit höherer Pulsfolgerate der Transfer zum Polymer weitestgehend unterdrückt wurde und dass somit im Rahmen dieser Arbeit nur k_{pCOPO} -Werte der linear wachsenden Makroradikale gemessen wurden. Im Folgenden wird die Abhängigkeit von k_{pCOPO} von der Comonomerzusammensetzung, der Temperatur und dem Druck untersucht. Weiter wird über eine Anpassung der experimentellen Daten an ein geeignetes Copolymerisationsmodell versucht, einen detaillierteren Einblick in die Wachstumskinetik der Copolymerisation zu gewinnen.

5.5.1. Ergebnisse

5.5.1.1. Abhängigkeit von k_{pCOPO} von der Comonomerzusammensetzung

Die Monomere VDF und HFP unterscheiden sich stark in ihrer Reaktivität, weshalb es für die Beschreibung der Copolymerisation wichtig ist, die Abhängigkeit des gemittelten Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten k_{pCOPO} vom Comonomerverhältnis zu ermitteln. k_{pCOPO} beinhaltet dabei die Geschwindigkeitskoeffizienten der verschiedenen möglichen Wachstumsschritte wie Homo- und Kreuzwachstum. Die Abhängigkeit von k_{pCOPO} von der Comonomerzusammensetzung wurde für Temperaturen zwischen 45 und 90 °C und im Druckbereich von ca. 400 bis 1100 bar untersucht. Die Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Druck sowie Monomerkonzentration und die Ergebnisse wie relative und absolute Molmassen am ersten und zweiten Wendepunkt, das Konsistenzkriterium M_1/M_2 und die resultierenden k_{pCOPO} -Werte sind im Anhang in den Tabellen 7-2 bis 7-7 aufgeführt. In Abbildung 5-27 sind die k_{pCOPO} -Werte bei ca. 1050 bar in Abhängigkeit von der Comonomerzusammensetzung zwischen 19 und 69 mol% HFP für vier verschiedene Temperaturen zusammen mit den k_p -Werten der VDF-Homopolymerisation in ca. 60 Gew.-% CO₂ dargestellt. Es wird deutlich, dass die k_{pCOPO} -Werte mit Verringerung des HFP-Gehalts moderat ansteigen. Die im Gegensatz dazu ermittelten hohen k_p -Werte für die VDF-Homopolymerisation weisen auf einen starken Anstieg der k_{pCOPO} -Werte bei sehr geringen HFP-Gehalten hin. Mit der verwendeten Hochdruckanlage (siehe Abbildung 4-2 in Kapitel 4.2.2.) ist es apparativ jedoch nicht möglich, Comonomermischungen mit einem noch geringeren HFP-Gehalt als 19 mol% reproduzierbar herzustellen. Zudem nähert sich k_{pCOPO}

bei HFP-Gehalten über 45 mol% einem Plateau an und sinkt nur noch geringfügig weiter ab. Daher wurde auf PLP-Experimente mit HFP-Gehalten über 69 mol% verzichtet.

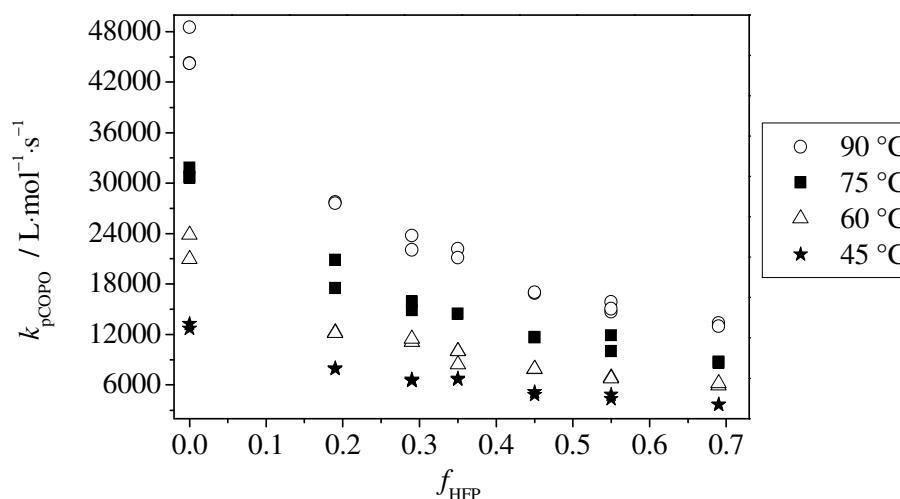


Abbildung 5-27: Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient k_{pCOPO} der VDF-HFP-Copolymerisation und k_{p} der VDF-Homopolymerisation in 55 bis 60 Gew.-% CO_2 bei ca. 1050 bar in Abhängigkeit von der Comonomerzusammensetzung.

Der in Abbildung 5-27 gezeigte Verlauf von k_{pCOPO} mit dem HFP-Anteil in der Comonomermischung wird bei Berücksichtigung der stark unterschiedlichen Monomerreaktivitäten verständlich. Die hohe Reaktivität von VDF wurde in Kapitel 5.4.4. ausführlich diskutiert. HFP hingegen ist so unreaktiv, dass eine Homopolymerisation nicht stattfindet. Je mehr HFP in der Reaktionsmischung vorliegt, desto langsamer wird die gesamte Wachstumsgeschwindigkeit und der gemittelte Geschwindigkeitskoeffizient sinkt. Ein vergleichbarer Trend wurde für die Copolymerisation des sehr reaktiven Butylacrylats mit Styrol, das nur langsam homopolymerisiert, beschrieben.^[151] Der k_{pCOPO} -Wert steigt dabei ebenfalls mit der Verringerung des Styrolanteils bis auf 15 mol% nur moderat an und nimmt erst für die BA-Homopolymerisation einen sehr hohen Wert an.

5.5.1.2. Temperatur- und Druckabhängigkeit von k_{pCOPO}

Die Temperatur- und Druckabhängigkeit von k_{pCOPO} wurde zwischen 45 und 90 °C und zwischen ca. 400 und 1100 bar ermittelt. Die Untersuchung wurde für sechs verschiedene Comonomerkompositionen mit HFP-Gehalten zwischen 19 bis 69 mol% durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse sind im Anhang in den Tabellen 7-2 bis 7-7 zusammengestellt. Die Temperaturabhängigkeit für jeden Druck bzw. die Druckabhängigkeit

für jede Temperatur von k_{pCOPO} kann wie in Kapitel 5.4.1. und 5.4.2. für die VDF-Homopolymerisation beschrieben über die Arrheniusgleichung 5-8 bzw. die Gleichung 5-9 angepasst werden. Die Ergebnisse aus diesen Linearisierungen sind mit den zugehörigen Standardfehlern für jede Comonomerzusammensetzung in Tabelle 5-14 aufgeführt.

Tabelle 5-14: Aktivierungsenergien E_a , prä-exponentielle Faktoren A und Aktivierungsvolumina ΔV^\ddagger für die VDF-Homopolymerisation und VDF-HFP-Copolymerisation bei verschiedenen Comonomerverhältnissen (nähere Beschreibung siehe Text). * Daten aus multipler Regression

f_{HFP}	p / bar	E_a / kJ·mol ⁻¹	$A \times 10^{-8}$ / L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹	T / °C	ΔV^\ddagger / cm ³ ·mol ⁻¹
0	400-1050*	30.2 ±0.7	4.7 +1.3/ -1.0	45-90	-22.7 ±1.3
	400	26.4 ±3.3	1.6 +1.8/ -0.7	45	-22.7 ±4.0
	600	30.6 ±3.0	9.1 +6.4/ -3.8	60	-24.1 ±4.3
	800	29.8 ±3.1	7.8 +5.8/ -3.3	75	-22.4 ±6.6
	1050	26.4 ±2.1	2.9 +1.3/ -0.9	90	-18.8 ±4.8
0.19	400-1050*	29.5 ±0.5	2.2 +0.4/ -0.3	45-90	-23.4 ±1.0
	400	28.7 ±1.9	2.3 +0.9/ -0.7	45	-24.4 ±4.9
	600	29.1 ±2.1	3.3 +1.5/ -1.0	60	-23.3 ±2.0
	800	27.6 ±1.2	2.2 +0.5/ -0.4	75	-23.5 ±4.2
	1050	26.9 ±1.9	2.0 +0.8/ -0.6	90	-22.2 ±3.9
0.29	400-1050*	29.7 ±0.5	2.2 +0.4/ -0.4	45-90	-21.3 ±0.9
	400	27.8 ±2.0	1.5 +0.6/ -0.4	45	-21.2 ±3.4
	600	29.9 ±2.0	3.8 +1.6/ -1.1	60	-21.4 ±2.9
	800	29.1 ±1.7	2.4 +1.2/ -0.9	75	-20.1 ±5.9
	1050	26.5 ±2.4	1.5 +0.8/ -0.5	90	-21.3 ±4.6
0.35	400-1050*	30.3 ±0.5	2.4 +0.5/ -0.4	45-90	-20.3 ±0.9
	400	29.7 ±1.6	2.7 +0.9/ -0.7	45	-21.8 ±4.9
	600	29.3 ±1.1	2.6 +0.6/ -0.5	60	-21.2 ±4.0
	800	29.7 ±1.2	3.8 +0.9/ -0.7	75	-19.5 ±3.0
	1050	25.2 ±3.0	0.9 +0.6/ -0.4	90	-19.6 ±4.1
0.45	400-1050*	28.1 ±0.5	0.9 +0.2/ -0.1	45-90	-20.7 ±1.0
	400	27.5 ±1.9	0.9 +0.4/ -0.3	45	-20.2 ±4.3
	600	26.5 ±2.6	0.9 +0.5/ -0.3	60	-21.3 ±2.5
	800	27.5 ±1.8	1.3 +0.5/ -0.4	75	-21.5 ±2.5
	1050	26.1 ±0.9	1.0 +0.2/ -0.1	90	-19.9 ±5.1

	400-1050*	26.7 ±0.5	0.5 +0.1/ -0.1	45-90	-19.5 ±1.0
0.55	400	27.2 ±1.6	0.8 +0.3/ -0.2	45	-20.1 ±4.7
	600	24.4 ±1.7	0.4 +0.1/ -0.1	60	-20.9 ±4.4
	800	25.1 ±4.4	0.5 +0.6/ -0.3	75	-17.8 ±4.5
	1050	24.5 ±1.9	0.5 +0.2/ -0.1	90	-19.3 ±2.6
	400-1050*	26.7 ±0.5	0.5 +0.1/ -0.1	45-90	-17.7 ±1.0
0.69	400	26.4 ±1.8	0.5 +0.2/ -0.1	45	-16.3 ±3.1
	600	24.6 ±1.4	0.3 +0.1/ -0.1	60	-16.7 ±2.1
	800	24.8 ±2.3	0.4 +0.2/ -0.1	75	-17.1 ±3.2
	1050	27.0 ±1.4	1.0 +0.3/ -0.2	90	-20.6 ±4.8

Dabei zeigen die Aktivierungsparameter E_a , A und $\Delta V^\#$ wie für die VDF-Homopolymerisation in Kapitel 5.4. innerhalb einer Comonomerzusammensetzung keinen eindeutigen Trend mit der Temperatur oder dem Druck und haben zudem teilweise relativ hohe Standardfehler. Das bedeutet, dass die E_a -, A - und $\Delta V^\#$ -Werte, die für verschiedene Drücke und Temperaturen für die jeweilige Comonomerzusammensetzung bestimmt wurden, im Rahmen des Fehlers alle den gleichen Wert annehmen können. Wie in Kapitel 5.4.3. gezeigt, eignet sich eine multiple Regression nach folgender Gleichung, um die Druck- und Temperaturabhängigkeit von k_{pCOPO} zu beschreiben:

$$\ln k_{pCOPO} = \ln A - \frac{E_a}{RT} - \frac{\Delta V^\# \cdot p}{RT} \quad 5-15$$

Die multiple Regression, die zu einem funktionalen Zusammenhang $\ln k_{pCOPO} = f(p, T)$ führt, wurde von M. Drache aus dem Institut für Technische Chemie unter Verwendung der Daten in den Tabellen 7-2 bis 7-7 ausgeführt.^[174] Dabei kann für jede Comonomerzusammensetzung ein Wert für jeden Aktivierungsparameter E_a , A und $\Delta V^\#$ bestimmt werden. Diese sind in Tabelle 5-14 für jedes Comonomerverhältnis aufgeführt und als fett gedruckte Werte hervorgehoben. Die Aktivierungsparameter aus den multiplen Regressionen sind wesentlich weniger fehlerbehaftet als die der Linearisierungen bei einzelnen Temperaturen oder Drücken, da mehr Datenpunkte einbezogen wurden. Zusammen mit ihren Fehlerbalken sind sie in Abhängigkeit von der Comonomerzusammensetzung in Abbildung 5-28 aufgetragen.

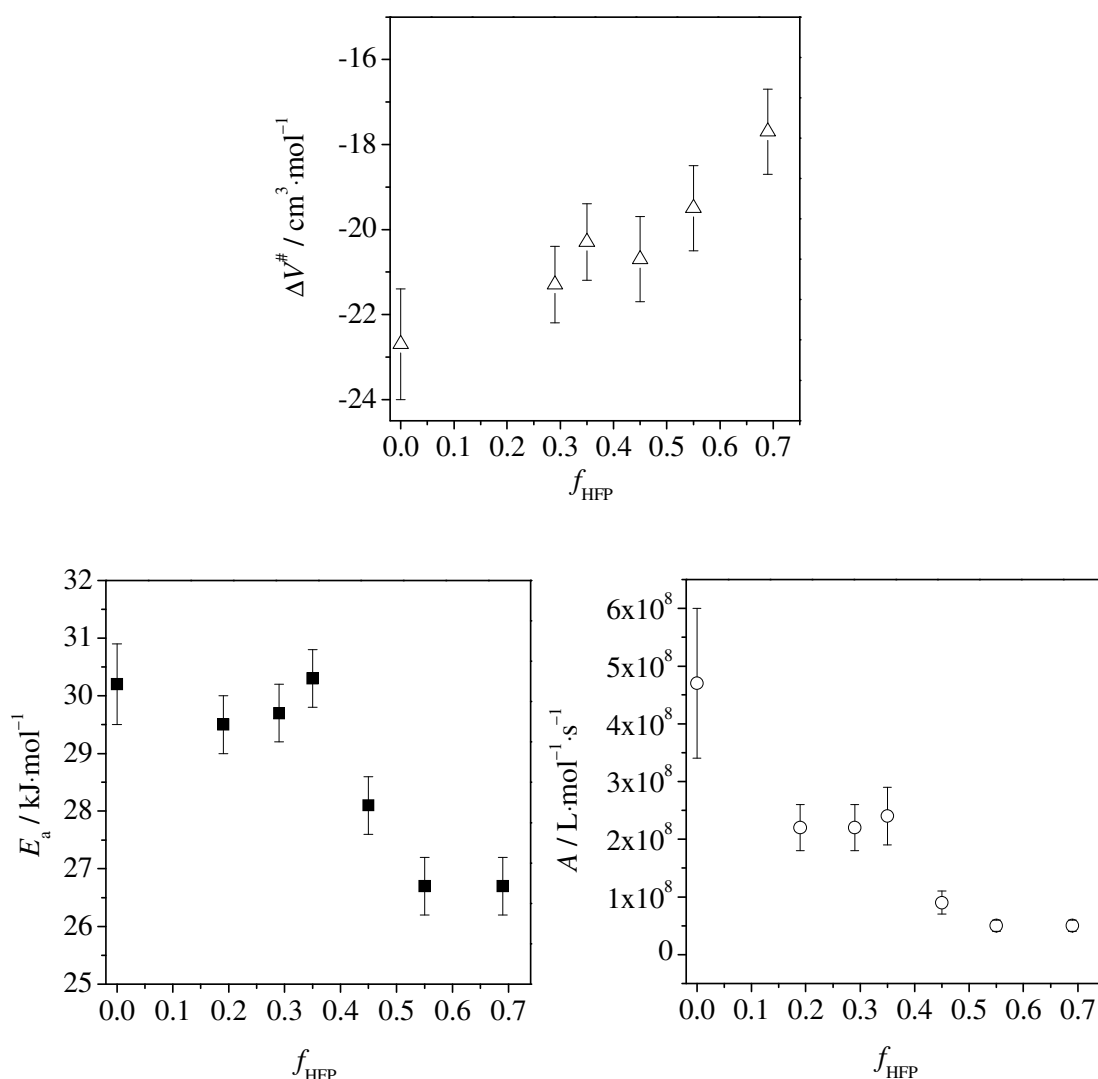


Abbildung 5-28: Abhängigkeit des Aktivierungsvolumens $\Delta V^\#$ (oben), der Aktivierungsenergie E_a (unten links) und des prä-exponentiellen Faktors A (unten rechts) von der Comonomerzusammensetzung der VDF-HFP-Copolymerisation in scCO_2 . Die Datenpunkte mit Fehlergrenzen wurden aus der multiplen Regression gewonnen.

A und $\Delta V^\#$ verringern sich von ihren Absolutwerten her mit zunehmendem HFP-Gehalt eher stetig. Im Gegensatz dazu bleibt die Aktivierungsenergie im Rahmen ihres Fehlers von 0 bis 35 mol% HFP nahezu konstant und fällt dann bei höheren HFP-Gehalten nur geringfügig ab. Dagegen scheint es keinen klaren Trend von E_a mit f_{HFP} zu geben. HFP bildet im Vergleich zu VDF ein viel stabileres Radikal. HFP homopolymerisiert wie sein nicht-fluoriertes Analogon Propen nicht radikalisch, was bei Propen auf das zu stabile Allylradikal zurückgeführt wird. Das Wachstum an einem sehr stabilen Radikal geht mit einer höheren Aktivierungsenergie

einher. Damit wäre eigentlich ein Anstieg von E_a mit steigendem HFP-Gehalt zu erwarten. Es scheinen hier jedoch noch andere Einflüsse als die Radikalstabilität eine Rolle zu spielen. Zur Klärung dieses Sachverhalts wäre ein detaillierterer Einblick in die einzelnen Wachstumschritte wie Homo- und Kreuzwachstum nötig.

Der prä-exponentielle Faktor hingegen zeigt einen klaren Trend zu kleineren Werten mit zunehmendem HFP-Anteil in der Reaktionsmischung. Dies ist ein Hinweis, dass die wachsenden Kettenenden der Makroradikale im Übergangszustand immer weniger frei rotieren können. Die eingeschränkte Kettenbeweglichkeit der VDF-HFP-Makroradikale im Gegensatz zu den VDF-Makroradikalen kann auf die sterisch anspruchsvolle CF_3 -Seitengruppe im HFP zurückgeführt werden. Je mehr HFP in der Reaktionsmischung vorliegt, desto mehr Trifluormethylseitengruppen treten im Makroradikal auf, umso stärker wird die Beweglichkeit eingeschränkt und infolgedessen sinkt der prä-exponentielle Faktor.

Gleichmaßen sinkt der Absolutwert des Aktivierungsvolumens mit Erhöhung des HFP-Anteils, was eine Verringerung der Druckabhängigkeit der Wachstumsreaktion bedeutet. Das Monomer HFP hat im Vergleich zu VDF (siehe Tabelle 5-13) eine höhere Dichte von $1.6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ bei $p = 1000 \text{ bar}$ und $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$. Mit Erhöhung des HFP-Anteils steigt somit die Dichte der Reaktionsmischung. Es wird angenommen, dass sich die Dichten von P(VDF-co-HFP) und PVDF nicht so stark unterscheiden, da laut der in Kapitel 5.1.3. ermittelten Copolymerisationsparameter nur wenig HFP ins Copolymer eingebaut wird. Damit wird der Dichteunterschied zwischen Monomer und Copolymer mit steigendem HFP-Gehalt geringer, was zu einer geringeren Volumenkontraktion im Wachstumsschritt führt und mit einem geringeren Aktivierungsvolumen einhergeht.

Nach Einsetzen der Ergebnisse aus der multiplen Regression gemäß Tabelle 5-14 in Gleichung 5-15 erhält man für jede untersuchte Comonomerzusammensetzung einen funktionalen Zusammenhang für die Temperatur- und Druckabhängigkeit. Die funktionalen Zusammenhänge für 29 und 69 mol% HFP sind als Gitternetzoberflächen zusammen mit der für die VDF-Homopolymerisation in Abbildung 5-29 dargestellt.

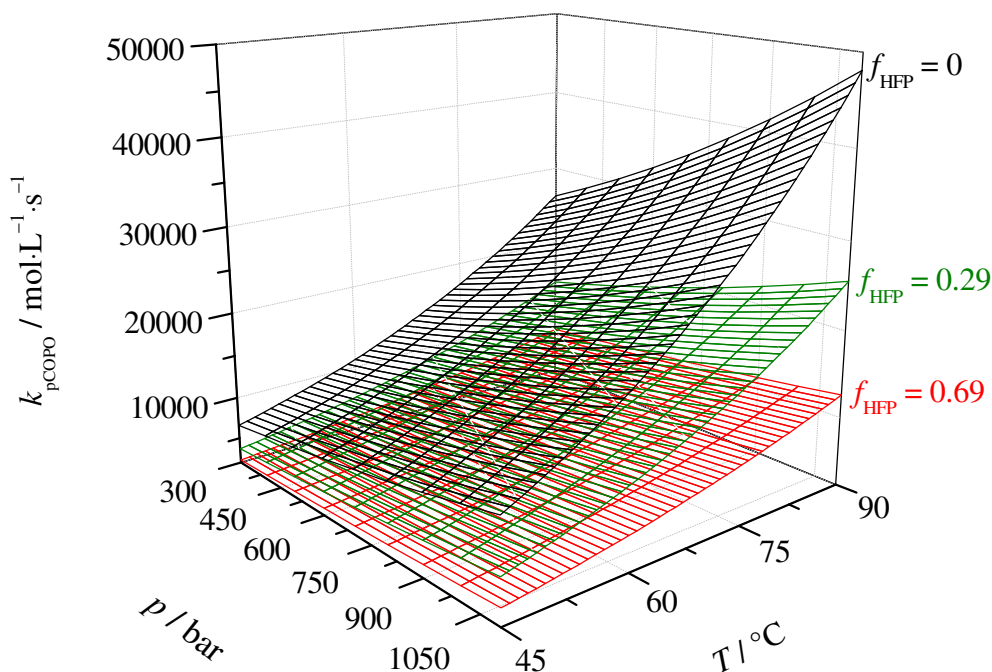


Abbildung 5-29: Mit der Mastergleichung 5-14 und dem funktionalen Zusammenhang 5-15 berechnete druck- und temperaturabhängige k_p -Daten für die VDF-Homopolymerisation (schwarze Gitternetzlinien) und $k_{p\text{COPO}}$ -Daten für die VDF-HFP-Copolymerisation (rote und grüne Gitternetzlinien).

Insgesamt sind nach den multiplen Regressionen in Kapitel 5.4.3. und diesem Kapitel sieben funktionale Zusammenhänge bekannt, die jeweils für eine bestimmte Comonomerzusammensetzung gelten. Für künftige Modellierungen wird jedoch eine Mastergleichung $k_{p\text{COPO}} = f(p, T, f_{\text{HFP}})$ benötigt.

5.5.2. Analyse der Wachstumskinetik

Durch die Auswahl eines geeigneten Copolymerisationsmodells und die Anpassung der experimentellen Daten daran sollen sich mittlere Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten $k_{p\text{COPO}}$ in Abhängigkeit von der Comonomerkomposition hinreichend gut beschreiben lassen. Zusätzlich erlauben die dabei bestimmten Größen wie die Geschwindigkeitskoeffizienten der einzelnen Wachstumsschritte oder die Aktivierungsparameter einen detaillierteren Einblick in die Teilreaktionen und können so ein tiefergehendes Verständnis der Wachstumskinetik ermöglichen.

5.5.2.1. Mastergleichung für $k_{p\text{COPO}}$ der VDF-HFP-Copolymerisation in scCO_2

Die Anpassung der experimentellen Daten aus den Tabellen 7-2 bis 7-7, die zu einer Mastergleichung $k_{p\text{COPO}} = f(p, T, f_{\text{HFP}})$ führt, wurde von M. Drache aus dem Institut für Technische Chemie erarbeitet.^[174]

Das Terminalmodell ist das einfachste Modell zur Beschreibung der Copolymerisationskinetik.^[99,104] Im Rahmen dieses Modells wird nur der Einfluss der letzten Monomereinheit zur Abschätzung der Reaktivität des Makroradikals und zur Vorhersage von $k_{p\text{COPO}}$ berücksichtigt. Gleichung 3-10 beschreibt die Abhängigkeit von $k_{p\text{COPO}}$ vom Comonomerverhältnis im Terminalmodell. Bei der VDF-HFP-Copolymerisation findet kein Homowachstum des Hexafluorpropens statt, weshalb der Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient des Homowachstums $k_{p,22}$ und der Copolymerisationsparameter r_2 einen Wert von 0 annehmen. Im Folgenden steht der Index 1 für VDF und der Index 2 für HFP. Unter Berücksichtigung von Gleichung 5-16:

$$\frac{r_2 f_2}{k_{p,22}} = \frac{k_{p,22} f_2}{k_{p,21} k_{p,22}} = \frac{f_2}{k_{p,21}} \quad 5-16$$

kann Gleichung 5-17 als vereinfachte Form von Gleichung 3-10 zur Berechnung von $k_{p\text{COPO}}$ verwendet werden:

$$k_{p\text{COPO}} = \frac{r_1 \cdot f_1^2 + 2 f_1 f_2}{r_1 f_1 / k_{p,11} + f_2 / k_{p,21}} \quad 5-17$$

Erste Tests haben ergeben, dass sich die experimentellen $k_{p\text{COPO}}$ -Werte der VDF-HFP-Copolymerisation nicht hinreichend gut mit einem Terminalmodellansatz beschreiben lassen. Daher wurde die Datenanpassung mithilfe des komplexeren Penultimate-Modells (siehe Kapitel 3.1.2.3.) vorgenommen. Dabei wurde das EPUE-Modells verwendet, das im Gegensatz zum IPUE-Modell keine Annahmen zur Vereinfachung vorsieht.^[105] Dem EPUE-Modell zufolge haben die terminale und die vorletzte Einheit im Makroradikal einen Einfluss auf den Wachstumsschritt. Dies führt zu einem komplexeren kinetischen Schema mit acht Reaktionsgleichungen statt vier Gleichungen im Terminalmodell. Da Sequenzen von HFP-HFP nie im Copolymer auftreten, reduziert sich das EPUE-Modell für VDF-HFP-Copolymerisationen jedoch auf fünf Reaktionsgleichungen, die in Abbildung 5-30 zusammen mit den zugehörigen Geschwindigkeitskoeffizienten dargestellt sind.

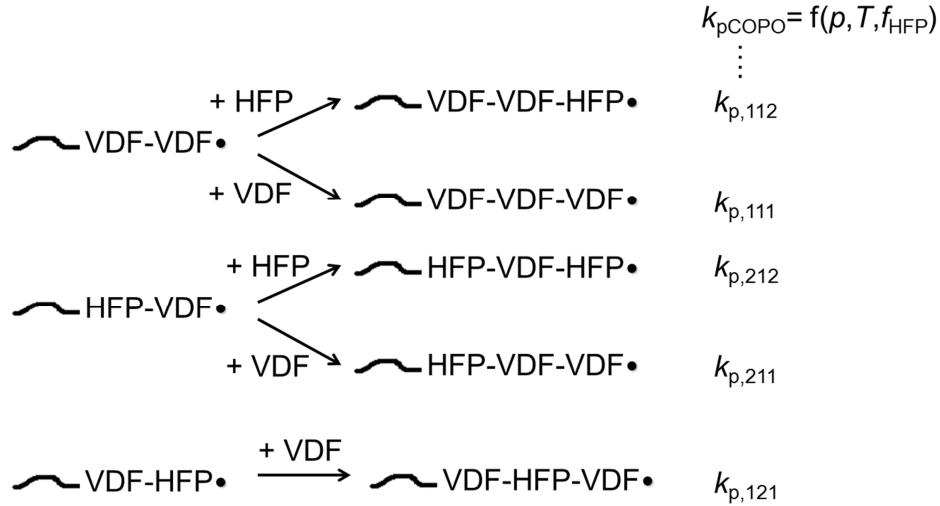


Abbildung 5-30: Reaktionsgleichungen der verschiedenen Wachstumsschritte im EPUE-Modell mit den zugehörigen Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten für die VDF-HFP-Copolymerisation.

Da HFP nicht homopolymerisiert, nehmen \bar{r}_{22} , $\bar{k}_{p,22}$, r_{22} , r_{12} und s_2 den Wert 0 an. Es bleiben daher nur folgende Gleichungen des EPUE-Modells für die Beschreibung der VDF-HFP-Copolymerisation relevant:

$$\bar{r}_1 = r_{21} \frac{r_{11}f_1 + f_2}{r_{21}f_1 + f_2} \quad 5-18$$

$$\bar{k}_{p,11} = k_{p,111} \frac{r_{11}f_1 + f_2}{r_{11}f_1 + f_2 / s_1} \quad 5-19$$

$$r_{11} = \frac{k_{p,111}}{k_{p,112}} \quad 5-20$$

$$r_{21} = \frac{k_{p,211}}{k_{p,212}} \quad 5-21$$

$$s_1 = \frac{k_{p,211}}{k_{p,111}} \quad 5-22$$

Weiter kann der Kreuzwachstumsschritt des Makroradikals mit einer terminalen HFP-Einheit mit einem Monermolekül VDF nur dann erfolgen, wenn die vorletzte Einheit im Makroradikal ebenfalls VDF ist, da ein Homowachstum von HFP auch im vorherigen

Wachstumsschritt nicht hätte auftreten können. Damit entspricht der Koeffizient $k_{p,21}$ dem Koeffizienten $k_{p,121}$. Durch Einsetzen der Gleichungen 5-18 bis 5-22 in Gleichung 5-17 erhält man einen Ausdruck für k_{pCOPO} im EPUE-Modell, der die Geschwindigkeitskoeffizienten der einzelnen Wachstumsschritte $k_{p,111}$, $k_{p,121}$, $k_{p,112}$, $k_{p,211}$ und $k_{p,212}$ beinhaltet. Dabei entspricht der Koeffizient $k_{p,111}$ dem k_p -Wert der VDF-Homopolymerisation, dessen Druck- und Temperaturabhängigkeit über die Mastergleichung 5-14 beschrieben wird (siehe Kapitel 5.4.3.). Die Koeffizienten $k_{p,112}$, $k_{p,211}$ und $k_{p,212}$ werden durch Relativbezüge zu $k_{p,111}$ definiert:

$$k_{p,112} = b_1 \cdot k_{p,111} \quad 5-23$$

$$k_{p,211} = b_2 \cdot k_{p,111} \quad 5-24$$

$$k_{p,212} = b_3 \cdot k_{p,111} \quad 5-25$$

Die im EPUE-Modell definierten Parameter in den Gleichungen 5-20 bis 5-22 benötigen ebenfalls nur relative Bezüge der Geschwindigkeitskoeffizienten und stehen über folgende Gleichungen im Zusammenhang zu den eingeführten Proportionalitätsfaktoren b_1 , b_2 und b_3 :

$$r_{11} = b_1^{-1} = \frac{k_{p,111}}{k_{p,112}} \quad 5-26$$

$$r_{21} = \frac{b_2}{b_3} = \frac{k_{p,211}}{k_{p,212}} \quad 5-27$$

$$s_1 = b_2 = \frac{k_{p,211}}{k_{p,111}} \quad 5-28$$

Der Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient $k_{p,121}$ wird analog zu Gleichung 5-10 mit den Aktivierungsparametern $E_{a,121}$, A_{121} und $\Delta V_{121}^\#$ als Freiheitsgrade im EPUE-Modell angesetzt. Daraus ergibt sich schließlich als Mastergleichung für $k_{pCOPO} = f(p, T, f_1)$ für die VDF-HFP-Copolymerisation in scCO₂ folgender Ausdruck:

$$k_{pCOPO} = \frac{f_1^2 r_{21} \frac{r_{11} f_1 + f_2}{r_{21} f_1 + f_2} + 2 f_1 f_2}{\frac{f_1 r_{21} \frac{r_{11} f_1 + f_2}{r_{21} f_1 + f_2}}{\exp\left(\ln A_{111} - \frac{E_{a,111}}{RT} - \frac{\Delta V_{111}^\# \cdot p}{RT}\right) \cdot \frac{r_{11} f_1 + f_2}{r_{11} f_1 + f_2 / s_1}} + \frac{f_2}{\exp\left(\ln A_{121} - \frac{E_{a,121}}{RT} - \frac{\Delta V_{121}^\# \cdot p}{RT}\right)}} \quad 5-29$$

wobei die Parameter r_{11} , r_{21} und s_1 über die Größen b_1 , b_2 und b_3 im Modell definiert sind.

Die Bestimmung der unbekannten Parameter b_1 , b_2 , b_3 , $E_{a,121}$, A_{121} und $\Delta V_{121}^\#$ in dieser Mastergleichung erfolgt über die Anpassung aller experimentellen k_{pCOPO} -Daten aus den Tabellen 7-2 bis 7-7 mit Hilfe eines genetischen Optimierungsverfahrens an die Modellfunktion 5-29. Die Freiheitsgrade der Optimierung stellen die zu bestimmenden Parameter dar. Die Zielfunktion der Optimierung ist eine möglichst minimale Abweichungsquadratsumme der experimentellen k_{pCOPO} -Daten vom Modellwert der Funktion $k_{pCOPO} = f(b_1, b_2, b_3, E_{a,121}, A_{121}, \Delta V_{121}^\#, p, T, f_1)$. Es wurde eine Populationsgröße von 10 000 Individuen angesetzt und 100 000 Generationen des genetischen Algorithmus' berechnet. Dabei wurden ausreichend große Startfenster für sinnvolle Erwartungswerte der zu bestimmenden Parameter vorgegeben. In Abbildung 5-31 ist gezeigt, dass sich die Abweichungsquadratsumme von k_{pCOPO} mit den Generationen des genetischen Algorithmus' signifikant verringert.

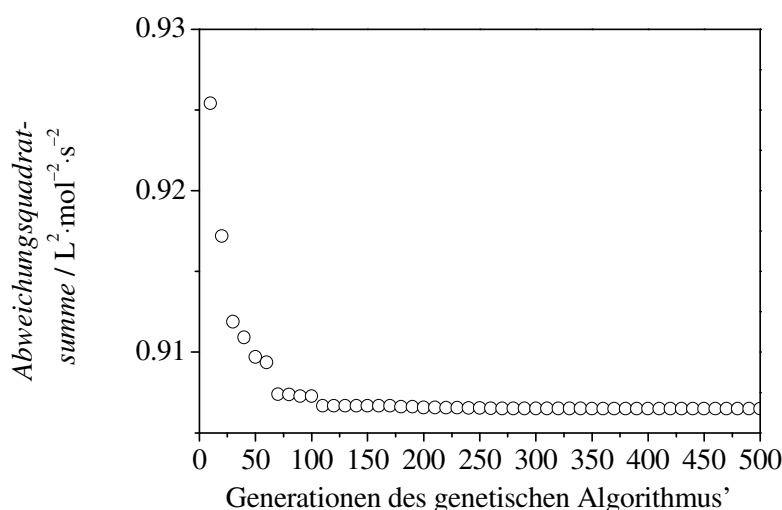


Abbildung 5-31: Entwicklung der Abweichungsquadratsumme der k_{pCOPO} -Werte mit den Generationen des genetischen Algorithmus'.

Nach etwa 110 Generationen des genetischen Algorithmus' wird bereits eine minimale Abweichungsquadratsumme erhalten, da eine große Population an Individuen verwendet wurde. Die sechs auf diese Weise bestimmten Modellparameter sind in Tabelle 5-15 zusammen mit den daraus berechneten Werten für r_{11} , r_{21} und s_1 aufgelistet.

Tabelle 5-15: Ergebnisse der Optimierung für die Modellparameter aus Gleichungen 5-26 bis 5-29.

Parameter	Ergebnis
b_1	0.356
b_2	0.139
b_3	0.175
$A_{121} \times 10^{-6} / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	1.0
$E_{a,121} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	8.5
$\Delta V_{121}^{\#} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	-6.5
r_{11}	2.81
r_{21}	0.80
s_1	0.14

In Abbildung 5-32 sind die experimentell ermittelten $\ln k_p^{\text{exp.}}$ -Werte gegen die mit Gleichung 5-29 unter Nutzung der bestimmten Parameter in Tabelle 5-15 berechneten $\ln k_p^{\text{ber.}}$ -Werte aufgetragen.

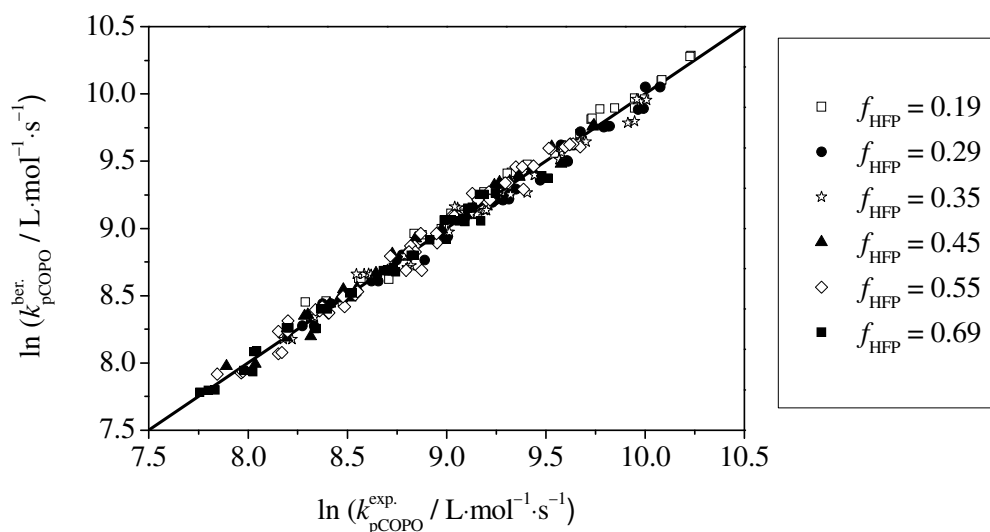


Abbildung 5-32: Vergleich der mit der Mastergleichung berechneten Daten $\ln k_{\text{pCOPO}}^{\text{ber.}}$ (Gleichung 5-29 mit den Parametern aus Tabelle 5-15) und der experimentellen Daten $\ln k_{\text{pCOPO}}^{\text{exp.}}$ verschiedener Comonomerzusammensetzungen der VDF-HFP-Copolymerisation in scCO_2 .

Die Gerade zeigt den Verlauf der Wertepaare $(\ln k_p^{\text{exp.}}, \ln k_p^{\text{ber.}})$ an, bei denen eine vollständige Übereinstimmung zwischen den Modell- k_p -Werten und den experimentellen k_p -

Werten vorliegen würde. Sämtliche Datenpunkte weichen nur geringfügig von der Gerade ab. $k_{p\text{COPO}}$ kann damit im Druckbereich von ca. 400 bar bis 1100 bar, im Temperaturbereich von 45 bis 90 °C und für Comonomermischungen mit 0 bis 69 mol% HFP sehr gut über die Mastergleichung 5-29, wobei die durch die Optimierung gefundenen Werte für sonst unbekannte Parameter einzusetzen sind (Tabelle 5-15), beschrieben werden.

5.5.2.2. Diskussion

Das Wachstum in der VDF-HFP-Copolymerisation in scCO_2 lässt sich mit dem EPUE-Modell sehr genau beschreiben. Bei dieser Copolymerisation treten die in Abbildung 5-30 gezeigten fünf verschiedenen Wachstumsreaktionen auf. Aus den in Kapitel 5.5.2.1. bestimmten Werten für b_1 , b_2 , b_3 , $E_{a,121}$, A_{121} und $\Delta V_{121}^\#$ können die Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{p,111}$, $k_{p,121}$, $k_{p,112}$, $k_{p,211}$ und $k_{p,212}$ dieser einzelnen Wachstumsreaktionen bei verschiedenen Reaktionsbedingungen berechnet werden. In Tabelle 5-16 sind diese beispielhaft für 60 °C und 1000 bar wiedergegeben.

Tabelle 5-16: Geschwindigkeitskoeffizienten der verschiedenen Wachstumsschritte der VDF-HFP-Copolymerisation in CO_2 im EPUE-Modell bei 60 °C und 1000 bar.

Geschwindigkeitskoeffizient / $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	Wert bei 60 °C und 1000 bar
$k_{p,121}$	60 074
$k_{p,111}$	19 414
$k_{p,112}$	6908
$k_{p,212}$	3395
$k_{p,211}$	2707

Die k_p -Werte nehmen dabei in folgender Reihenfolge ab: $k_{p,121} \gg k_{p,111} \gg k_{p,112} > k_{p,212} > k_{p,211}$. Der höchste Geschwindigkeitskoeffizient ist $k_{p,121}$, der ca. dreimal so groß ist wie $k_{p,111}$. $k_{p,121}$ charakterisiert die einzige Reaktion, in der Wachstum an einer terminalen HFP-Einheit stattfinden kann, da HFP nicht homopolymerisiert. Ein Makroradikal mit einer terminalen HFP-Einheit stellt das elektronenärmste Radikal in dieser Copolymerisation dar, da in dieser Einheit das C-Atom mit der Radikalfunktion einen Trifluormethyl- und einen Fluor-substituenten trägt (siehe Abbildung 5-33 (a)), die stark elektronenziehend wirken. Gemäß Fischer et al. reagieren elektronenreiche Alkene mit elektronenarmen Radikalen wesentlich schneller als mit elektronenreichen Radikalen.^[185] Der Wachstumsschritt 121 ist deshalb so

stark begünstigt, da hier der größte Unterschied in der Elektronendichte zwischen dem Makroradikal und dem Monomer aller Homo- und Kreuzwachstumsschritte der VDF-HFP-Copolymerisation besteht. Für diese Erklärung spricht auch, dass die Aktivierungsenergie von $8.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (siehe Tabelle 5-15) viel geringer als die für die VDF-Homopolymerisation ($30.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) ist. Der niedrige Wert für den prä-exponentiellen Faktor A ergibt sich wie bereits in Kapitel 5.5.1.2. diskutiert durch die sterische Hinderung an der Radikalfunktion durch die Trifluormethylgruppe in der terminalen HFP-Einheit im Makroradikal. Aufgrund der Volumenkontraktion in diesem Wachstumsschritt besitzt das Aktivierungsvolumen ebenfalls ein negatives Vorzeichen. Jedoch ist der Absolutwert von $-6.5 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ im Vergleich zu den gemittelten Aktivierungsvolumina aller Wachstumsschritte wesentlich geringer (siehe Tabelle 5-14). Die gemittelten Aktivierungsvolumina nehmen mit steigendem HFP-Anteil in ihrem Absolutwert ab. Da HFP am Wachstumsschritt 121 zu einem Drittel involviert ist, könnte der geringe Absolutwert des Aktivierungsvolumens durch diese vergleichsweise hohe Beteiligung von HFP verursacht werden.

Mithilfe des EPUE-Modells für die verschiedenen Wachstumsschritte ermittelten Geschwindigkeitskoeffizienten (siehe Tabelle 5-16) werden durch Ergebnisse von Moscatelli et al. unterstützt,^[191] die mittels Dichtefunktionaltheorierechnungen (DFT) Geschwindigkeitskoeffizienten der einzelnen Wachstumsreaktionen im Terminalmodell für die VDF-HFP-Copolymerisation ermittelt haben. Dabei ergaben sich folgende Trends: Die Anlagerung eines VDF-Moleküls an ein Makroradikal mit terminaler HFP-Einheit ($k_{p,21}$) ist drei- bis viermal so schnell wie die VDF-Homopolymerisation ($k_{p,11}$), aber die Aktivierungsenergie und der prä-exponentielle Faktor sind signifikant geringer. Außerdem ist die Reaktion eines Moleküls HFP an ein Makroradikal mit terminaler VDF-Einheit ($k_{p,12}$) wesentlich langsamer als das VDF-Homowachstum. Diese Ergebnisse stimmen sehr gut mit den im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Trends überein:^[191] Die $k_{p,112}$ - und $k_{p,212}$ -Werte sind wesentlich kleiner als $k_{p,111}$. Aktivierungsparameter konnten hier jedoch nicht für $k_{p,112}$, $k_{p,211}$ und $k_{p,212}$ bestimmt werden, da die Optimierung sonst zu viele Freiheitsgrade gehabt hätte.

Bei genauer Betrachtung der ermittelten Geschwindigkeitskoeffizienten (siehe Tabelle 5-16) wird zudem deutlich, dass die vorletzte Einheit des Makroradikals einen entscheidenden Einfluss auf die Wachstumskinetik hat. Alle Reaktionen mit VDF als vorletzter Einheit sind wesentlich schneller als die mit HFP als Penultimate-Einheit, selbst wenn es sich um die Anlagerung von VDF an ein Makroradikal mit VDF als terminaler Einheit handelt. Diese

Reaktion 211 würde im Terminalmodell als Homowachstumsschritt betrachtet und damit als viel schneller angenommen, als er laut dem komplexen EPUE-Modell ist. Der Einfluss der vorletzten Einheit ist in Abbildung 5-33 dargestellt.

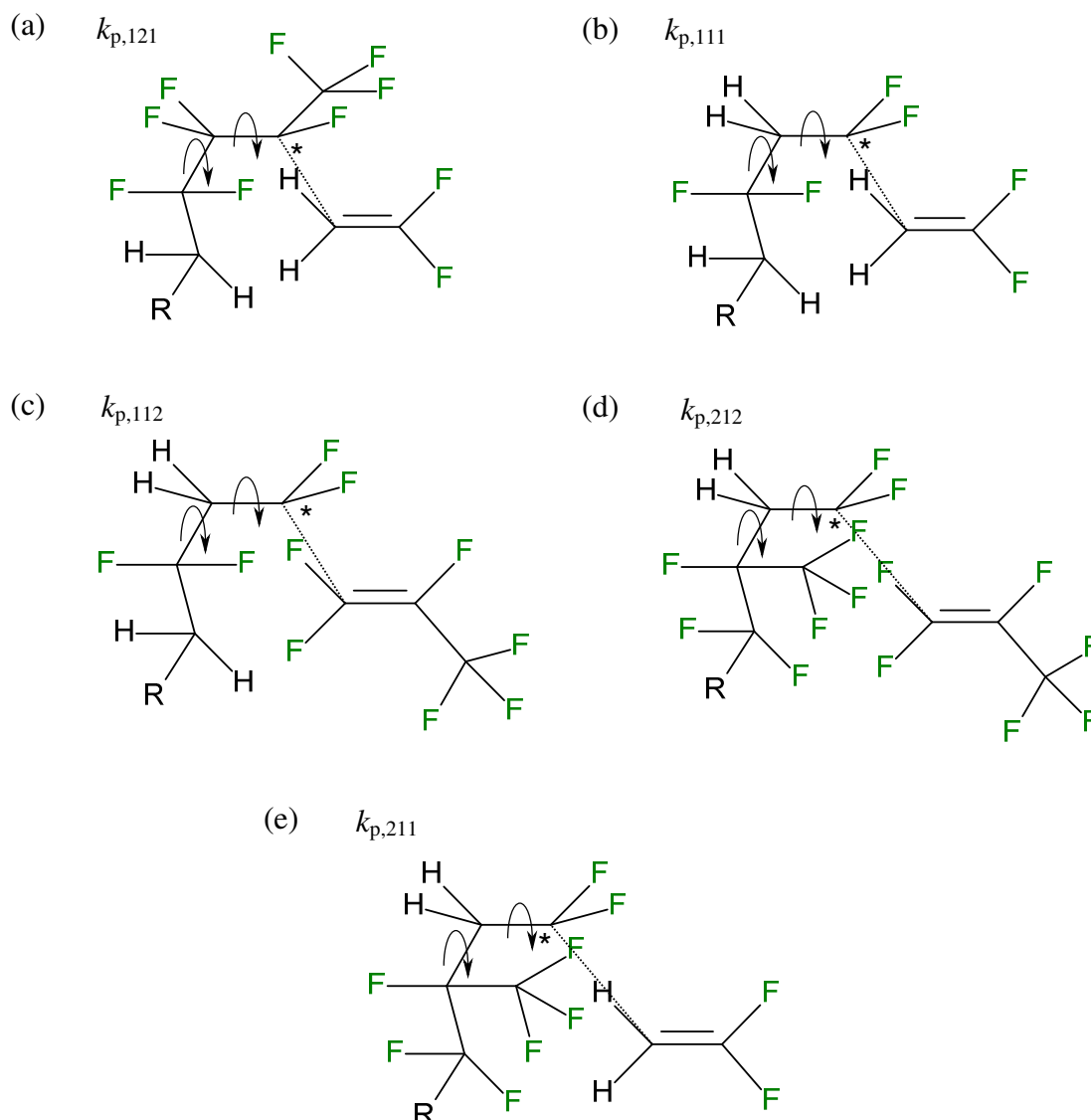


Abbildung 5-33: Annäherung eines Monomers k an ein wachsendes Makroradikal mit der terminalen Einheit j und der vorletzten Einheit i , die zur Anlagerung des Monomers mit dem Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten $k_{p,ijk}$ führt.

Hier wird für jeden der fünf möglichen Wachstumsschritte die Annäherung des Monermoleküls an das Makroradikal gezeigt. Dabei nähert sich das Monomer mit der Molekülseite an, die laut den Regeln von Fischer et al. die günstigere Molekülseite ist.^[185] Die Pfeile symbolisieren die mögliche Rotation um Einfachbindungen. Bei den Reaktionen 121, 111 und 112 (siehe Abbildung 5-33 (a), (b) und (c)) steht höchstens ein Fluoratom der

Annäherung des Monomers im Weg. Allerdings wird bei einer Penultimate-Einheit HFP, wie bei den Reaktionen 212 und 211 (siehe Abbildung 5-33 (d), und (e)), die Annäherung des Monomers stark durch die sterisch anspruchsvolle CF_3 -Gruppe behindert, was zu dem langsameren Wachstum führt. Schließlich ist der ermittelte Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient der Anlagerung von VDF an ein Makroradikal mit VDF als terminaler Einheit und HFP als vorletzter Einheit zwar etwas geringer als der der Anlagerung von HFP an dasselbe Makroradikal, obwohl HFP eigentlich viel weniger reaktiv ist. Da die Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten $k_{p,211}$ und $k_{p,212}$ aber nur sehr geringfügig voneinander abweichen, muss nicht tatsächlich ein Unterschied zwischen ihnen bestehen.

5.6. Terminierungskinetik der VDF-HFP-Copolymerisation in scCO₂

Neben dem Wachstum der VDF-HFP-Copolymerisation in 56 bis 59 Gew.-% scCO₂ soll in der vorliegenden Arbeit ebenfalls die Terminierungskinetik dieser Copolymerisation untersucht werden. Dabei werden die Druck- und Temperaturabhängigkeit sowie der Einfluss des Comonomerverhältnisses auf den kettenlängengemittelten Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten $\langle k_{tCOPO} \rangle$ untersucht und diskutiert.

Die chemisch initiierten Copolymerisationen wurden FT-IR-spektroskopisch über einen Peak für VDF bei 6303 cm⁻¹ und einen für HFP bei 2095 cm⁻¹ verfolgt (siehe Kapitel 4.4.4.). In Abbildung 5-34 ist eine in-line aufgenommene Spektrenserie für die VDF-HFP-Copolymerisation in 56 Gew.-% CO₂ bei einem Startdruck $p_0 = 1120$ bar dargestellt. Beide Peaks nehmen mit fortschreitender Reaktionszeit ab, da die Monomere in der Copolymerisation verbraucht werden.

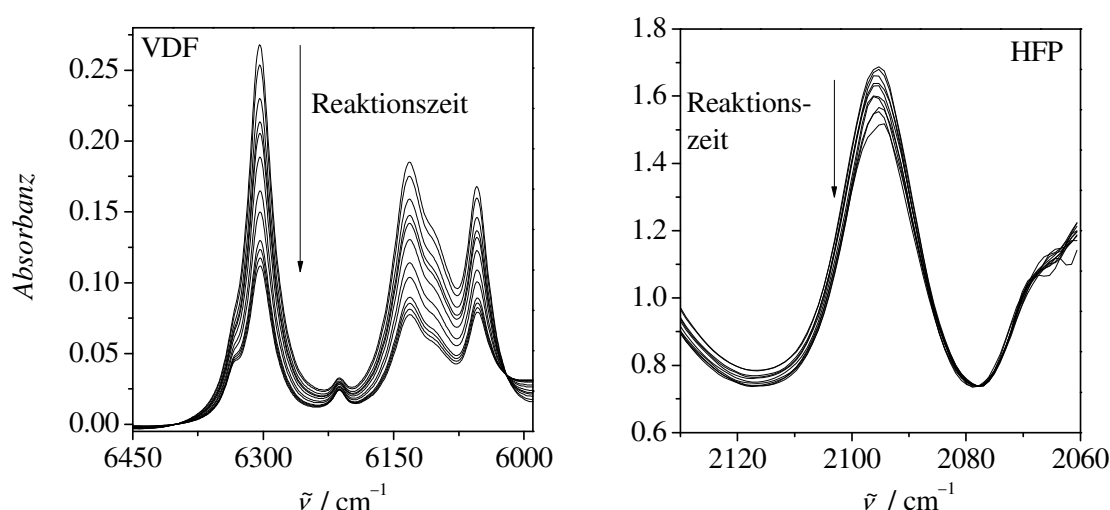


Abbildung 5-34: Spektrenserie der VDF-HFP-Copolymerisation in 56 Gew.-% CO₂ bei 75 °C mit einem HFP-Startgehalt von 55 mol%, mit [TBPP] = 0.084 mol·L⁻¹ und $p_0 = 1120$ bar.

Im Folgenden wird die Auswertung der in chemisch initiierten VDF-HFP-Copolymerisationen erhaltenen Spektrenserien exemplarisch für das Experiment in Abbildung 5-34 gezeigt. Aus den Integralen der beiden Peaks der Spektrenserie wird der Umsatz-Zeit-Verlauf der VDF-HFP-Copolymerisation mit Gleichung 4-1 bestimmt, wie er in Abbildung 5-35 dargestellt ist. Es wird deutlich, dass VDF viel schneller verbraucht wird als HFP, was auf die

sehr unterschiedlichen Reaktivitäten der beiden Monomere zurückzuführen ist. Das steht auch im Einklang mit den ermittelten Copolymerisationsparametern (siehe Kapitel 5.1.3.).

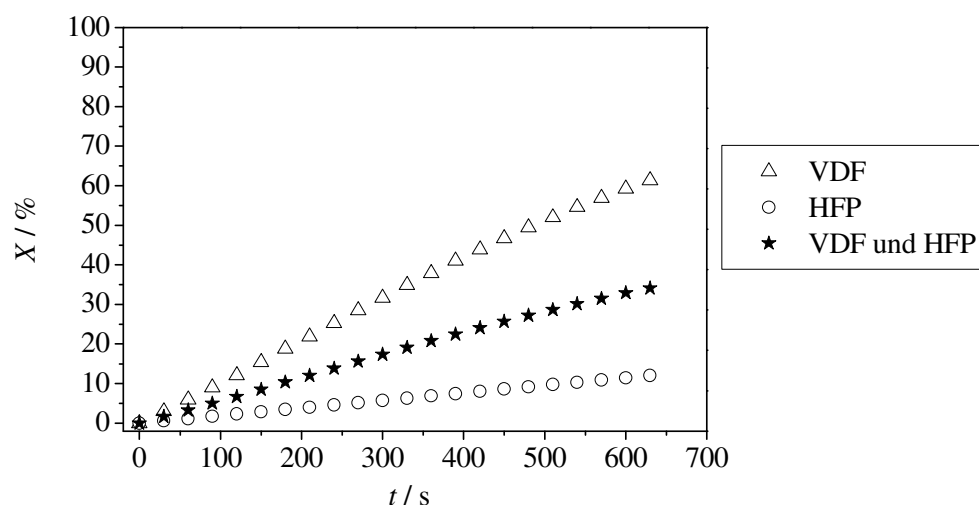


Abbildung 5-35: Umsatz-Zeit-Verlauf der chemisch initiierten VDF-HFP-Copolymerisation in 56 Gew.-% CO_2 bei 75 °C mit einem HFP-Startgehalt von 55 mol%, mit $[\text{TBPP}] = 0.084 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und $p_0 = 1120 \text{ bar}$.

Die Integrale und die daraus resultierenden Konzentrationen an VDF und HFP werden wie in Kapitel 5.1.1. beschrieben ermittelt, wodurch die Gesamtmonomerkonzentration im jeweiligen Umsatzintervall zugänglich ist. Zur Bestimmung von $\langle k_{\text{tCOPO}} \rangle$ wird Gleichung 3-34 genutzt. Dazu muss der k_{pCOPO} -Wert bekannt sein. Bei diesen chemisch initiierten Copolymerisationen bleibt die Temperatur konstant, der Druck jedoch nimmt stetig ab, da das Copolymer eine viel höhere Dichte besitzt als die Monomere. Der Druck wird während der Reaktion digital aufgezeichnet. Außerdem verändert sich das Comonomerverhältnis mit dem Umsatz, da VDF verstärkt ins Copolymer eingebaut wird. In Kapitel 5.5.2. wurde eine Mastergleichung für $k_{\text{pCOPO}} = f(p, T, f_{\text{HFP}})$ ermittelt (Gleichung 5-29 mit Parametern aus Tabelle 5-15). Diese kann nun zur Berechnung von k_{pCOPO} in jedem Umsatzintervall bei dem jeweils aktuellen Druck und Comonomerverhältnis verwendet werden. In Abbildung 5-36 ist der Verlauf von k_{pCOPO} mit der Reaktionszeit illustriert. Eine Umsatzabhängigkeit von k_{pCOPO} ist zwar in der Mastergleichung nicht berücksichtigt, k_{p} verringert sich allgemein jedoch bei Substanzpolymerisationen erst bei über 80 % Umsatz signifikant^[81-84] und bei Lösungspolymerisationen insgesamt nur wenig.^[74] Die chemisch initiierten VDF-HFP-Copolymerisationen werden hier nur bis zu geringen Umsätzen von unter 40 % und in Lösung mit

scCO₂ durchgeführt. Eine Umsatzabhängigkeit des $k_{p\text{COPO}}$ -Werts muss daher in der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt werden.

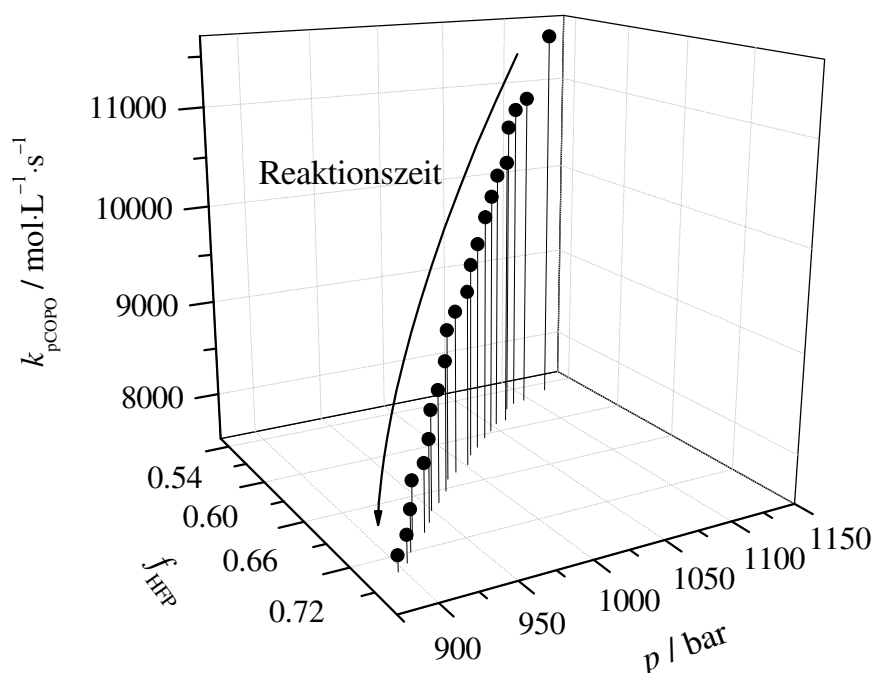


Abbildung 5-36: Mit Gleichung 5-29 berechnete $k_{p\text{COPO}}$ -Werte der chemisch initiierten VDF-HFP-Copolymerisation in 56 Gew.-% CO₂ bei 75 °C mit einem HFP-Startgehalt von 55 mol%, mit $[\text{TBPP}] = 0.084 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ und $p_0 = 1120 \text{ bar}$.

Außerdem ist nach Gleichung 3-34 die Kenntnis der Initiatorkonzentration zu jeder Reaktionszeit erforderlich. Über Gleichung 3-35 kann bei Kenntnis der Startinitiatorkonzentration die Initiatorkonzentration im betreffenden Umsatzintervall ermittelt werden. In der vorliegenden Arbeit wird TBPP für Experimente bei 45, 60 und 75 °C und DTBP für Experimente bei 90 °C eingesetzt. Die Startinitiatorkonzentration wurde so gewählt, dass sich moderate Reaktionsgeschwindigkeiten ergeben, sodass die Copolymerisationen gut FT-IR-spektroskopisch verfolgt werden konnten. Die dazugehörigen Werte für k_d und f sind in den hier untersuchten Systemen allerdings nicht bekannt, weshalb auf Literaturdaten für den thermischen Zerfall von TBPP und DTBP in n-Heptan zurückgegriffen wird:^[146,147]

$$k_d(\text{TBPP}) = 1.13 \cdot 10^{15} \cdot \exp\left(-\frac{1.27 \cdot 10^5 + 0.26p}{RT}\right) \quad 5-30$$

$$k_d(\text{DTBP}) = 1.41 \cdot 10^{15} \cdot \exp\left(-\frac{1.51 \cdot 10^5 + 1.01p}{RT}\right) \quad 5-31$$

Der Druckabfall während der Copolymerisation muss für k_d in jedem Umsatzintervall berücksichtigt werden. Untersuchungen des Zerfalls von TBPP in Perfluorisohehexan haben gezeigt, dass sich k_d in der fluorierten Umgebung nicht signifikant ändert.^[192] Es wird daher in der vorliegenden Arbeit angenommen, dass die Literaturwerte der Referenzen 146 und 147 für das untersuchte System gültig sind. Weiter wird immer eine Initiatoreffektivität von $f = 1$ angenommen.^[70] In Abbildung 5-37 ist der resultierende Verlauf von $\log\langle k_{t\text{COPO}} \rangle$ mit dem Gesamtumsatz an VDF und HFP dargestellt.

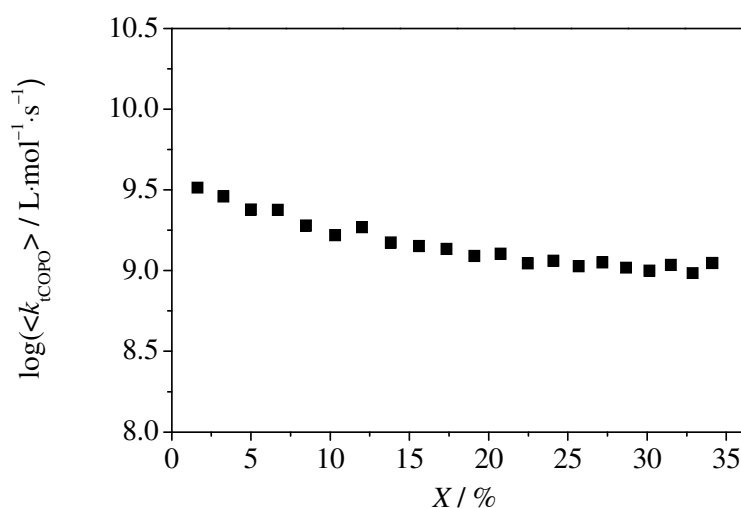


Abbildung 5-37: Umsatzabhängigkeit des kettenlängengemittelten Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten $\langle k_{t\text{COPO}} \rangle$ in isothermen chemisch initiierten VDF-HFP-Copolymerisationen in 56 Gew.-% CO_2 bei 75°C , mit $[\text{TBPP}] = 0.084 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und $p_0 = 1120 \text{ bar}$.

$\langle k_{t\text{COPO}} \rangle$ verringert sich bis zu einem Umsatz von 35 % nur leicht. Die Viskosität im Reaktionsgemisch steigt mit dem Umsatz, da die Anzahl an Polymermolekülen stark zunimmt, weshalb die Diffusion der Makroradikale beeinträchtigt ist. Das Aufeinandertreffen zweier Makroradikale im Reaktionsgemisch wird somit unwahrscheinlicher und $\langle k_{t\text{COPO}} \rangle$ sinkt.

5.6.1. Abhängigkeit von $\langle k_{t\text{COPO}} \rangle$ vom Comonomerverhältnis

Die im Folgenden bestimmten Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten $\langle k_{t\text{COPO}} \rangle$ sind für jede Reaktionsbedingung als arithmetischer Mittelwert $\langle \bar{k}_{t\text{COPO}} \rangle$ der Messwerte im

Umsatzbereich bis 15 % in Tabelle 5-17 angegeben. Für jede Reaktionsbedingung wurden mindestens zwei chemisch initiierte Experimente durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten.

Tabelle 5-17: Arithmetischer kettenlängengemittelter Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient $\langle \bar{k}_{\text{tCOPO}} \rangle$ der VDF-HFP-Copolymerisation in 56-59 Gew.-% CO₂ mit [TBPP] = 0.084 mol·L⁻¹. *[DTBP] = 0.504 mol·L⁻¹

f_{HFP}	p / bar	T / °C	$\langle \bar{k}_{\text{tCOPO}} \rangle \cdot 10^{-9} /$ $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
0.55	1100	45	25.1
0.55	1120	60	6.3
0.55	610	75	4.0
0.35	1130	75	2.5
0.55	1120	75	2.0
0.55	1100	90	1.5*

Es werden zunächst die chemisch initiierten VDF-HFP-Copolymerisationen in 56-59 Gew.-% CO₂ mit verschiedenen HFP-Startgehalten von 55 und 35 mol% untersucht. Die Experimente wurden bei einem Startdruck von 1120 bar und bei 75 °C durchgeführt. Da VDF-HFP-Copolymerisationen mit geringem HFP-Anteil nur bis zu Umsätzen von 20 % homogen sind, werden die Experimente mit 35 mol% HFP abgebrochen, bevor Heterogenität auftritt. Das Auftreten von Heterogenität in der Reaktionsmischung ist in den gemessenen FT-IR-Spektren gut an der Verschiebung der Basislinie zu höheren Absorbanzen erkennbar. E. Möller hat gezeigt, dass bei einer Basislinienverschiebung größer als 0.2 die Reaktion heterogen wird.^[70] Die zugehörigen Umsatz-Zeit-Kurven sind in Abbildung 5-38 (links) dargestellt. Für 35 mol% HFP-Startgehalt wird eine erhöhte Polymerisationsgeschwindigkeit beobachtet, da im Gegensatz zum Vergleichsexperiment bei 55 mol% HFP mehr reaktives VDF in der Reaktionsmischung vorliegt. Die resultierenden $\langle k_{\text{tCOPO}} \rangle$ -Werte in den Umsatzintervallen sind der Abbildung 5-38 (rechts) zu entnehmen.

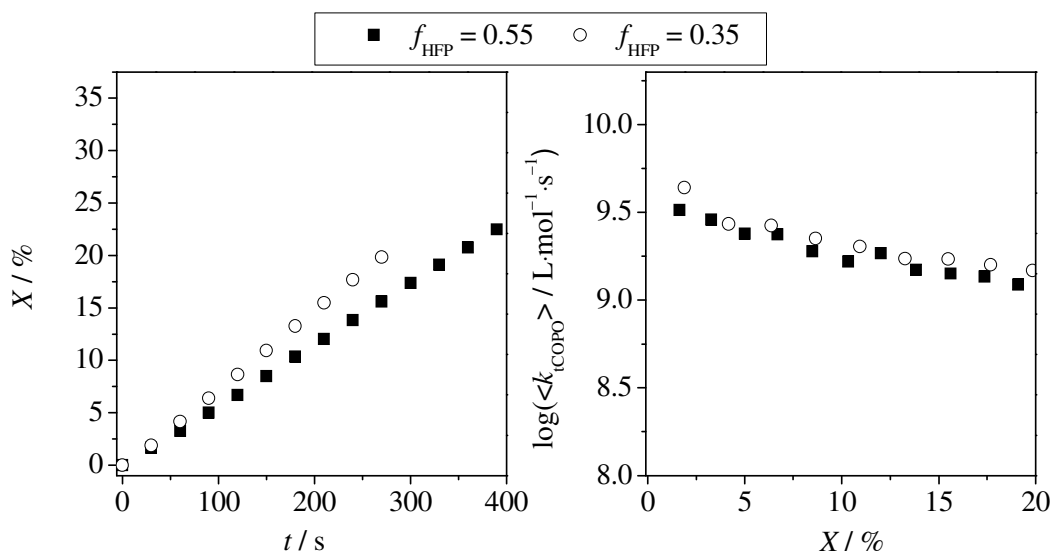


Abbildung 5-38 Umsatz-Zeit-Verlauf (links) und Umsatzabhängigkeit des kettenlängen-gemittelten Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten $\langle k_{\text{tCOPO}} \rangle$ (rechts) in isothermen chemisch initiierten VDF-HFP-Copolymerisationen in 56-59 Gew.-% CO_2 bei 75 °C, mit $[\text{TBPP}] = 0.084 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und $p_0 = 1120 \text{ bar}$.

Es wird ein leicht erhöhter Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient für 35 mol% HFP beobachtet, der jedoch im Rahmen des Fehlers nicht als signifikant unterschiedlich angesehen werden kann. Makroradikale mit terminaler HFP-Einheit sind durch die CF_3 -Gruppe leicht im räumlichen Annähern an ein anderes Makroradikal behindert. Durch die Verringerung des HFP-Gehalts liegen weniger Makroradikale mit HFP als terminaler Monomereinheit vor, was eine leichte Erhöhung von $\langle k_{\text{tCOPO}} \rangle$ erklären würde. Dennoch wirkt sich das nicht signifikant auf $\langle k_{\text{tCOPO}} \rangle$ aus. Eine Abhängigkeit von $\langle k_{\text{tCOPO}} \rangle$ vom Comonomerverhältnis konnte somit für die VDF-HFP-Copolymerisation in scCO_2 nicht festgestellt werden.

5.6.2. Druckabhängigkeit von $\langle k_{\text{tCOPO}} \rangle$

Die Druckabhängigkeit von $\langle k_{\text{tCOPO}} \rangle$ wird für VDF-HFP-Copolymerisationen in 56 Gew.-% CO_2 zwischen 600 und 1120 bar untersucht. Dazu wurden Experimente mit einem HFP-Startgehalt von 55 mol% bei 75 °C durchgeführt. Die Umsatz-Zeit-Kurven sind in Abbildung 5-39 (links) dargestellt. Die Polymerisationsgeschwindigkeit nimmt mit Verringerung des Drucks ab, da der k_{pCOPO} -Wert druckabhängig ist (siehe Kapitel 5.5.1.2.). Je höher der Druck im System ist, desto schneller ist das Wachstum. Die resultierenden $\langle k_{\text{tCOPO}} \rangle$ -Werte in den jeweiligen Umsatzintervallen sind in Abbildung 5-39 (rechts) gezeigt.

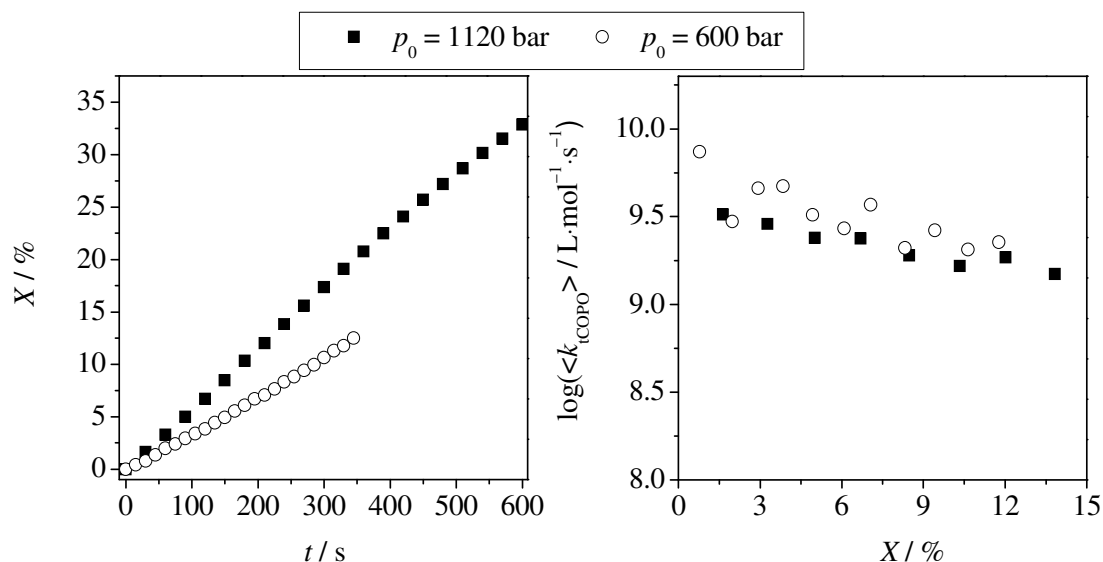


Abbildung 5-39: Umsatz-Zeit-Verlauf (links) und Umsatzabhängigkeit des kettenlängen-gemittelten Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten $\langle k_{tCOPO} \rangle$ (rechts) in isothermen chemisch initiierten VDF-HFP-Copolymerisationen in 56 Gew.-% CO_2 bei 75 °C, mit einem Startgehalt an HFP von 55 mol% und mit $[\text{TBPP}] = 0.084 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Aufgrund der kürzeren Umsatzintervalle streuen die Werte für 610 bar im Gegensatz zu denen bei 1120 bar stärker. Eine deutliche Erhöhung des $\langle k_{tCOPO} \rangle$ -Werts von $2.0 \cdot 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ auf $4.0 \cdot 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (siehe Tabelle 5-17) wird mit Verringerung des Drucks beobachtet. Bei sinkendem Druck wird die Dichte im System geringer und die Viskosität sinkt. Da die Terminierung ein diffusionskontrollierter Prozess ist, wirkt sich eine Verringerung der Viskosität unmittelbar auf die Bewegungsfreiheit der Makroradikale aus. Die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Makroradikale aufeinandertreffen und terminieren, wird dadurch erhöht. Eine vergleichbare Druckabhängigkeit des Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten wurde z. B. für die Substanzpolymerisation von Methylacrylat (MA) und die Styrolpolymerisation in scCO_2 beobachtet.^[193,151] Zur Bestimmung eines Aktivierungsvolumens für die Terminierung der VDF-HFP-Copolymerisation in scCO_2 stehen jedoch in der vorliegenden Arbeit nicht genügend Messpunkte bei unterschiedlichen Drücken zur Verfügung.

5.6.3. Temperaturabhängigkeit von $\langle k_{tCOPO} \rangle$

Die Temperaturabhängigkeit von $\langle k_{tCOPO} \rangle$ wird für VDF-HFP-Copolymerisationen in 56 Gew.-% CO_2 zwischen 45 und 90 °C untersucht. Die Experimente wurden mit einem HFP-Startgehalt von 55 mol% und bei einem Startdruck von ca. 1100 bar durchgeführt, um ein homogenes Phasenverhalten zu gewährleisten. Die Umsatz-Zeit-Kurven sind der Abbildung 5-40 (links) zu entnehmen.

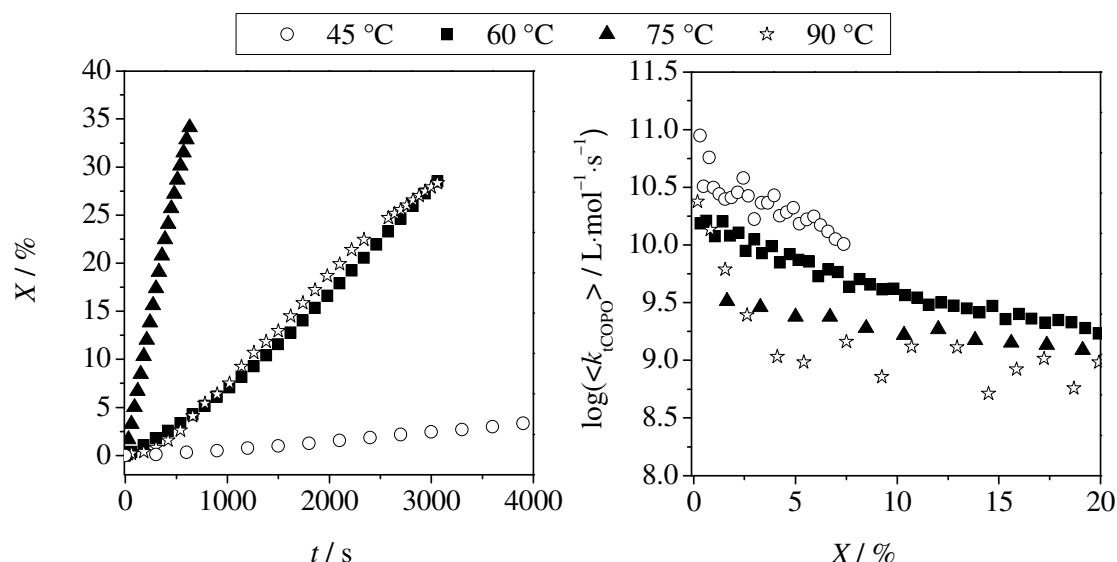


Abbildung 5-40: Umsatz-Zeit-Verlauf (links) und Umsatzabhängigkeit des kettenlängengemittelten Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten $\langle k_{tCOPO} \rangle$ (rechts) in isothermen chemisch initiierten VDF-HFP-Copolymerisationen in 56 Gew.-% CO_2 , mit einem Startgehalt an HFP von 55 mol%, mit $[TBPP] = 0.084 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ für 45, 60 und 75 °C, mit $[DTBP] = 0.504 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ für 90 °C und $p_0 = 1100\text{-}1120 \text{ bar}$.

Die chemisch initiierten Copolymerisationen wurden bis zu 75 °C mit TBPP als Initiator durchgeführt. Da die Initiatorkonzentration nicht variiert wurde, werden in Abbildung 5-40 (links) höhere Umsätze in kürzerer Zeit mit steigender Temperatur beobachtet. Da TBPP bei 90 °C zu schnell zerfällt, wurde für diese Experimente DTBP, das bei 90 °C genügend langsam zerfällt, eingesetzt. Durch die Wahl der DTBP-Konzentration wurde ein ähnlicher Umsatz-Zeit-Verlauf wie für 60 °C erhalten. Die resultierenden $\langle k_{tCOPO} \rangle$ -Werte in den jeweiligen Umsatzintervallen sind in Abbildung 5-40 (rechts) dargestellt und die arithmetischen Mittelwerte sind in Tabelle 5-17 aufgelistet.

Entgegen den Erwartungen sinkt $\langle k_{tCOPO} \rangle$ mit steigender Reaktionstemperatur. Der Grund für dieses Verhalten ist wahrscheinlich das Auftreten von Mid-chain-Radikalen. Im Gegensatz zu PLP-Experimenten verlängert sich in chemisch initiierten Polymerisationen die Reaktionszeit der wachsenden Makroradikale erheblich, da kein Kettenabbruch explizit induziert wird. Daher tritt hier im Vergleich zu PLP-Experimenten häufiger Transfer zum Polymer auf. Wie in Kapitel 5.4. dargestellt, tritt bei Monomeren, die MCRs bilden können, ein tatsächlicher oder auch effektiver Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient k_p^{av} auf, der laut Gleichung 5-6 sowohl das Wachstum des linear wachsenden Radikals als auch des MCRs sowie den

intramolekularen Transfer zum Polymer beinhaltet. Die in Kapitel 5.5. bestimmten und hier verwendeten k_{pCOPO} -Werte entsprechen dagegen nur dem Wachstum des linear wachsenden Radikals. Es wird daher ein zu hoher k_{pCOPO} -Wert zur Auswertung verwendet. Für die BA-Homopolymerisationen wurde in der Auswertung der effektive Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient k_{p}^{av} genutzt, der auch die Nebenreaktionen wie Transfer zum Polymer und Wachstum am tertiären MCR berücksichtigt.^[194] Dieser k_{p}^{av} -Wert beträgt für BA^[194] in grober Näherung nur die Hälfte und für MA^[195] ein Drittel des k_{p}^{s} -Werts des linear wachsenden Radikals. Bei Anwendung dieser beiden Näherungen für die Auswertung der temperaturabhängigen Experimente in Abbildung 5-40 ergeben sich $\langle k_{\text{tCOPO}} \rangle$ -Werte, die bis zu einer halben Größenordnung geringer sind, während der allgemeine Trend der $\langle k_{\text{tCOPO}} \rangle$ -Werte mit der Temperatur hingegen bestehen bleibt. Die zu hoch angenommenen k_{pCOPO} -Werte haben dementsprechend keinen Einfluss auf das in Abbildung 5-40 beobachtete Phänomen.

In der Literatur wird in der Regel eine geringe Zunahme des $\langle k_{\text{tCOPO}} \rangle$ -Werts mit der Temperaturerhöhung mit einer Aktivierungsenergie von unter $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ beschrieben.^[74,151,196] Für MA-Polymerisationen wird im Temperaturbereich von 10 bis 50°C ebenfalls ein Anstieg von k_{t} mit der Temperaturerhöhung berichtet. Die k_{t} -Werte sind in Abhängigkeit von der Temperatur in Abbildung 5-41 aufgetragen. Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass nur die k_{t} -Werte bis 40°C geradlinig ansteigen. Bei 50°C sinkt k_{t} wieder auf den Wert von 20°C ab.

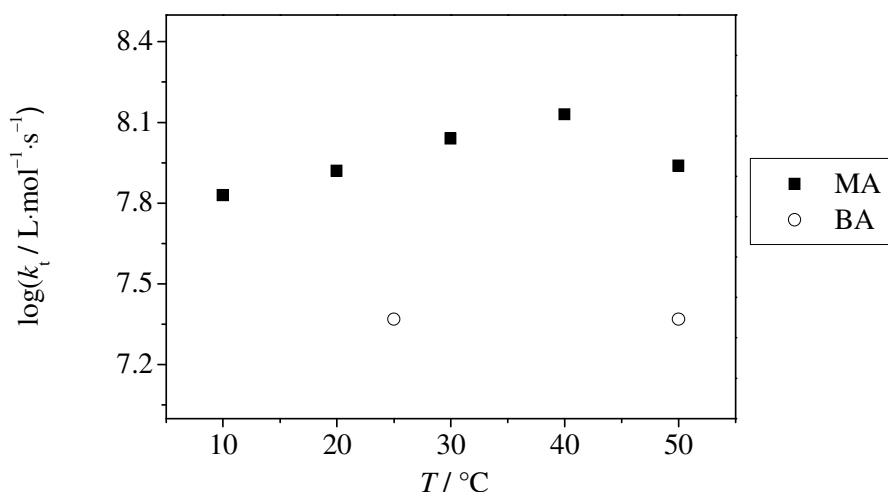


Abbildung 5-41: Temperaturabhängigkeit des Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten k_{t} der Homopolymerisation von Methylacrylat (MA)^[193] und Butylacrylat (BA).^[194]

Dies könnte ein Hinweis auf ein beginnendes inverses Verhalten von k_t mit der Temperatur sein. Diese Hypothese wird dadurch bekräftigt, dass der k_t -Wert für die BA-Homopolymerisation ebenfalls nicht wie erwartet mit der Temperatur ansteigt (siehe Abbildung 5-41). Für Temperaturen von 25 °C und 50 °C wurden k_t -Werte von $2.3 \cdot 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ berichtet.^[194] Dieses beginnende inverse Verhalten von k_t bei 50 °C könnte auf das verstärkte Auftreten von Mid-chain-Radikalen bei hohen Temperaturen zurückzuführen sein. Die Aktivierungsenergie für den intramolekularen Transfer zum Polymer in BA-Polymerisationen wird in Referenz 194 mit $31.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ fast doppelt so groß wie für die lineare Wachstumsreaktion ($17.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[130] angegeben, was bedeutet, dass diese Reaktion bei höheren Temperaturen immer stärker begünstigt wird und gehäuft auftritt. MCRs sind in ihrer Terminierung durch die beiden sterisch anspruchsvollen Ketten stark behindert, die an dem C-Atom mit der Radikalfunktion sitzen. In der Literatur wird für BA berichtet, dass k_t für die Terminierung zweier MCRs bzw. eines MCRs mit einem linearen Makroradikal im Vergleich zur Terminierung zweier linearer Makroradikale um zwei Größenordnungen bzw. eine halbe Größenordnung sinkt.^[194,197] Das bedeutet, dass etwa durch erhöhte Temperaturen sich der effektive Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient bei großen Populationen an MCRs stark verringern müsste. Es wurden jedoch bisher keine k_t -Werte für Temperaturen höher als 50 °C in der Literatur berichtet.

Die $\langle k_{t\text{COPO}} \rangle$ -Werte in der vorliegenden Arbeit wurden jedoch bei höheren Temperaturen im Bereich von 45 bis 90 °C bestimmt, in dem mit einem viel ausgeprägteren Auftreten von Transferreaktionen zum Polymer und somit der Bildung an MCRs zu rechnen ist. T. Laba hat für VDF-Homopolymerisationen gezeigt, dass MCRs bei 45 °C bei weitem nicht so gehäuft auftreten wie bei 90 °C.^[178,179] In den in Abbildung 5-40 gezeigten Experimenten wurde HFP als Comonomer eingesetzt. HFP kann den Transfer zum Polymer unterdrücken, da es keine Wasserstoffatome im Molekül besitzt. Das sehr unreaktive HFP wird jedoch viel weniger als VDF im Makroradikal eingebaut und so tritt auch hier in frei radikalischen chemisch initiierten Copolymerisationen Transfer zum Polymer auf. Es wird angenommen, dass die Verringerung von $\langle k_{t\text{COPO}} \rangle$ um eine Größenordnung bei Temperaturerhöhung von 45 auf 90 °C mit dem verstärkten Auftreten an MCRs zusammenhängt.

5.6.4. Diskussion

Im vorherigen Kapitel wurde der Einfluss verschiedener Reaktionsbedingungen auf $\langle k_{t\text{COPO}} \rangle$ untersucht und die relativen Unterschiede aufgezeigt. Im Folgenden soll die Größenordnung

der $\langle k_{tCOPO} \rangle$ -Werte der VDF-HFP-Copolymerisation in 56-59 Gew.-% $scCO_2$ im Vergleich zu anderen Polymerisationssystemen diskutiert werden. In Tabelle 5-18 sind die Größenordnungen von $\langle k_{tCOPO} \rangle$ für VDF/HFP zusammen mit den Literaturwerten der Substanzpolymerisationen von Ethen, Styrol und der Acrylate BA und MA aufgeführt. Für Styrol und BA sind zusätzlich die $\langle k_t \rangle$ -Werte in $scCO_2$ angegeben.

Tabelle 5-18: Größenordnungen des kettenlängengemittelten Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten $\langle k_t \rangle$ der Polymerisation verschiedener Monomere in Substanz und in $scCO_2$.

Monomer	$\log (\langle k_t \rangle / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
VDF/HFP in 56-59 Gew.-% $scCO_2$	9.2-10.4
Ethen in Substanz ^[180]	8.0
Styrol in Substanz ^[198]	7.0
Styrol in 41 Gew.-% $scCO_2$ ^[151]	9.0
BA in Substanz ^[199]	7.5
BA in 46 Gew.-% $scCO_2$ ^[199]	9.0
MA in Substanz ^[193]	8.0

In Kapitel 5.6.1. wurde angenommen, dass die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten $\langle k_{tCOPO} \rangle$ -Werte bis zu einer halben Größenordnung zu hoch sein könnten. In freien radikalischen Polymerisationen von Monomeren, die zu Transfer zum Polymer fähig sind, tritt ein niedrigerer effektiver k_{pCOPO} -Wert auf als für das linear wachsende Makroradikal in Kapitel 5.5.2. bestimmt wurde.

Für VDF/HFP in $scCO_2$ wurde ein hoher $\log \langle k_{tCOPO} \rangle$ -Wert von ca. 9 bis 10 erhalten, der somit ein bis drei Größenordnungen über den in Tabelle 5-18 aufgeführten $\langle k_t \rangle$ -Werten der Substanzpolymerisationen liegt. Allerdings sind die $\langle k_{tCOPO} \rangle$ -Werte in derselben Größenordnung wie für Styrol in $scCO_2$ und BA in $scCO_2$ zu finden oder sind bis zu einer Größenordnung erhöht.

Die Terminierung ist im Gegensatz zum Wachstum während der gesamten Polymerisation ein diffusionskontrollierter Prozess. Damit hängt der Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient direkt von der Viskosität im System und der Bewegungsfreiheit der Makroradikale im Reaktionssystem ab, die durch die Translations- und Segmentbeweglichkeit gekennzeichnet ist. Durch den Zusatz von $scCO_2$ als Lösungsmittel wird die Viskosität der Reaktions-

mischung extrem gesenkt. Für MMA konnte z. B. eine umgekehrte Proportionalität zwischen der Viskosität des Reaktionssystems und der Terminierungsgeschwindigkeit beobachtet werden.^[200] Für Styrol in 41 Gew.-% scCO₂ verringert sich die Viskosität im System auf ein Viertel der Viskosität von Styrol.^[151] Überkritisches CO₂ besitzt eher die Viskosität seines Gases, aber die Dichte seines flüssigen Zustands.^[29] Dadurch wird die Translations- und Segmentdiffusion der Makroradikale im System begünstigt, sie finden leichter zueinander und können miteinander terminieren. Da bei den hier untersuchten VDF-HFP-Copolymerisationen ca. 60 Gew.-% scCO₂ in der Reaktionsmischung enthalten sind, kann auch hier von einer extremen Verringerung der Viskosität durch den Einsatz an scCO₂ ausgegangen werden. Daher liegen die Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten verständlicherweise in einer ähnlichen Größenordnung wie für andere Monomere in scCO₂.

Allerdings sind die $\langle k_{tCOPO} \rangle$ -Werte für VDF/HFP in scCO₂ dennoch ein wenig größer als für andere Monomere in überkritischem CO₂. Im Gegensatz zu den anderen Monomeren in Tabelle 5-18 besitzen VDF und HFP Fluoratome, die zu geringeren intra- und intermolekularen Wechselwirkungen der Polymermoleküle und Makroradikale untereinander beitragen. So wurde beispielsweise auch für das fluoriierte Lösungsmittel Hexafluoroisopropanol eine wesentlich geringere Viskosität gemessen als für das nicht-fluorierte Analogon Isopropanol.^[201,202] Somit trägt der fluoriierte Charakter der Monomere VDF und HFP neben scCO₂ zu einer geringeren Viskosität im Reaktionssystem, zu einer besseren Bewegungsfreiheit der sich annähernden Makroradikale und damit zu einer Erhöhung von k_t im Vergleich zu Reaktionsmischungen mit nicht-fluorierten Monomeren bei.

6. AUSBLICK

In der vorliegenden Arbeit wurden die Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten der VDF-Homopolymerisation und seiner Copolymerisation mit HFP in ca. 60 Gew.-% scCO_2 in einem weiten Temperatur- und Druckbereich bei HFP-Gehalten von 0 bis 69 mol% bestimmt. Über die Anpassung dieser kinetischen Daten an das EPUE-Modell konnte eine Mastergleichung $k_{\text{pCOPO}} = f(p, T, f_{\text{HFP}})$ aufgestellt werden und gleichzeitig wurden die Geschwindigkeitskoeffizienten der einzelnen Homo- und Kreuzwachstumsschritte zugänglich. Das bietet eine sehr gute Grundlage für künftige Modellierungen mit Simulationssoftware. Jedoch steht eine Untersuchung des Einflusses des CO_2 -Gehalts auf die Geschwindigkeitskoeffizienten des Wachstums noch aus. Für einige Monomere wie z. B. Methylacrylat wurde ein signifikanter Einfluss des CO_2 -Gehalts beschrieben.^[203] Zusätzliche k_{pCOPO} -Werte für Copolymerisationen mit HFP-Gehalten über 69 mol% würden den Gültigkeitsbereich der Mastergleichung erweitern. Modellierungen der VDF-HFP-Emulsionspolymerisation, die in der Industrie häufig durchgeführt werden, erfordern eine Übertragung der in scCO_2 gemessenen kinetischen Daten auf dieses heterogene Reaktionssystem und eine Untersuchung der dabei ablaufenden Phasentransferprozesse.

Außerdem wurde das Wachstum der linear wachsenden Makroradikale der VDF-HFP-Copolymerisation im Rahmen dieser Arbeit beschrieben. Entscheidend für eine robuste Modellierung ist es jedoch, den intra- und intermolekularen Transfer zum Polymer und das sich anschließende Wachstum am Mid-chain-Radikal zu quantifizieren. Es wäre interessant, einen quantitativen Zusammenhang zwischen VDF-Gehalt und dem Auftreten an MCRs zu ermitteln. Dazu müssten effektive k_{pCOPO} -Daten in Abhängigkeit von der Pulsfolgerate bei verschiedenen HFP-Gehalten gemessen werden. Aus der Anpassung des s-förmigen Verlaufs der k_{pCOPO} -Werte mit der Pulsfolgerate können die Geschwindigkeitskoeffizienten des intramolekularen Transfers zum Polymer k_{bb} und des Wachstums am MCR k_{p}^{t} ermittelt werden.^[177] Untersuchungen zum Auftreten an MCRs mit ESR-Methoden sind apparativ mit Hochdruckzellen nicht durchführbar.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden hauptsächlich die kettenlängengemittelten Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten $\langle k_{\text{tCOPO}} \rangle$ der VDF-HFP-Copolymerisation in scCO_2 mit 55 mol% HFP ermittelt. Damit ist für künftige Modellierungen die Größenordnung von $\langle k_{\text{tCOPO}} \rangle$ gut bekannt. Es zeigte sich nur eine geringe Abhängigkeit vom Druck. Jedoch wurde eine Verringerung von $\langle k_{\text{tCOPO}} \rangle$ um eine Größenordnung mit Erhöhung der Reaktions-

temperatur von 45 auf 90 °C festgestellt, die wahrscheinlich auf das vermehrte Auftreten von MCRs bei hohen Temperaturen zurückzuführen ist. Es wäre interessant zu untersuchen, ob dieses Verhalten bei der BA-Polymerisation bei Temperaturen über 50 °C auch auftritt und ob sich das beobachtete Verhalten für die VDF-HFP-Copolymerisation mit SP-PLP-NIR-Messungen bestätigen lässt.^[204] Ein Vorteil dieser Untersuchungsmethode ist, dass keine Informationen zum Initiatorzerfall und der Effektivität des Kettenstarts nötig sind. Die Werte von k_d und f für DTBP und TBPP in VDF/HFP/CO₂-Mischungen in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Zusammensetzung wären für eine präzisere Auswertung der chemisch initiierten Copolymerisationen von großem Interesse, da sie direkt in die Auswertung dieser Experimente eingehen.

Zur Bestimmung von $\langle k_{tCOPO} \rangle$ - und $\langle k_t \rangle$ -Werten für VDF-HFP-Copolymerisationen mit geringen HFP-Gehalten bzw. die VDF-Homopolymerisation könnten künftig Kettenüberträger eingesetzt werden, um ein homogenes Phasenverhalten bis zu moderaten oder hohen Umsätzen aufgrund der geringeren erzeugten Polymermolmassen zu gewährleisten.

7. ANHANG

7.1. Daten zu PLP-GPC-Experimenten

Tabelle 7-1: Temperatur- und Druckabhängigkeit von k_p für die VDF-Homopolymerisation in 60 Gew.-% CO₂.

$$a_{\text{PVDF}} = 0.683; K_{\text{PVDF}} = 0.0180 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}; a_{\text{PS}} = 0.690; K_{\text{PS}} = 0.0130 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$$

$$E_p = 3.5\text{-}4.0 \text{ mJ}; [\text{DMPA}] = 0.020\text{-}0.040 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$\nu = 500 \text{ Hz}$; *: PLP-Experimente mit $\nu = 400 \text{ Hz}$

$T /$ °C	$p /$ bar	$[\text{M}] /$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$M_1(\text{rel.}) /$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_2(\text{rel.}) /$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_1(\text{abs.}) /$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_2(\text{abs.}) /$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_1(\text{abs.}) /$ $M_2(\text{abs.})$	$k_p /$ $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
45	410	6.4	7181	15 864	6134	13 595	0.45	7488
45	610	6.9	8976	19 951	7675	17 113	0.45	8690
45	610	6.9	9030	19 730	7720	16 923	0.46	8741
45	810	7.5	12 043	28 885	10 309	24 815	0.42	10 738
45	810	7.5	10 699	25 731	9154	22 095	0.41	9535
45	1050	7.9	15 661	35 107	13 421	30 184	0.44	13 272
45	1060	7.9	14 992	33 950	12 845	29 185	0.44	12 703
60	410	6.1	10 244	20 191	8763	17 321	0.51	11 223
60	410	6.1	11 578	23 338	9909	20 032	0.49	12 691
60	420	6.1	13 698	24 680	11 732	21 189	0.55	12 020*
60	610	6.6	16 492	30 987	14 135	26 629	0.53	13 386*
60	610	6.6	14 175	26 710	12 142	22 939	0.53	14 373
60	620	6.6	13 025	27 614	11 153	23 718	0.47	13 202
60	810	7.2	16 716	37 153	14 329	31 951	0.45	15 548
60	820	7.2	16 607	35 680	14 235	30 679	0.46	15 446
60	1060	7.7	22 477	41 925	19 290	36 073	0.53	19 572
60	1080	7.7	24 079	46 217	20 671	39 782	0.52	20 973
60	1100	7.7	27 362	48 202	23 501	41 498	0.57	23 845
75	410	6.0	15 856	24 994	13 588	21 459	0.63	17 693
75	420	6.0	16 004	27 393	13 716	23 528	0.58	17 859
75	610	6.5	24 461	39 333	21 000	33 834	0.62	25 241
75	630	6.5	25 074	41 369	21 528	35 592	0.60	25 876
75	810	7.0	28 654	48 054	24 616	41 369	0.60	27 473
75	810	7.0	28 964	48 394	24 883	41 663	0.60	27 771
75	1070	7.5	44 396	73 912	38 208	63 743	0.60	31 840*
75	1070	7.5	34 355	60 566	29 535	52 191	0.57	30 766
75	1070	7.5	34 238	60 114	29 434	51 799	0.57	30 661

90	610	6.3	31 130	–	26 752	–	–	33 174
90	630	6.3	33 594	–	28 879	–	–	35 812
90	820	6.9	39 773	64 033	34 214	55 191	0.62	38 739
90	1060	7.3	48 048	82 350	41 364	71 052	0.58	44 268
90	1080	7.3	48 025	79 606	41 344	68 675	0.60	44 247
90	1090	7.3	52 646	95 015	45 340	82 028	0.55	48 523

Tabelle 7-2: Temperatur- und Druckabhängigkeit von $k_{p\text{COPO}}$ für die VDF-HFP-Copolymerisation $f_{\text{HFP}} = 0.19$ in 59 Gew.-% CO_2 .

$a_{\text{P(VDF-co-HFP)}} = 0.612$; $K_{\text{P(VDF-co-HFP)}} = 0.048 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ für $F_{\text{HFP}} = 0.09$

$a_{\text{PS}} = 0.690$; $K_{\text{PS}} = 0.0130 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$

$E_p = 3.5\text{-}4.0 \text{ mJ}$; $[\text{DMPA}] = 0.020\text{-}0.040 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$\nu = 400 \text{ Hz}$; * bzw. #: PLP-Experimente mit $\nu = 500 \text{ Hz}$ bzw. 100 Hz

$T /$ °C	$p /$ bar	$[\text{M}] /$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$M_1(\text{rel.}) /$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_2(\text{rel.}) /$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_1(\text{abs.}) /$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_2(\text{abs.}) /$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_1(\text{abs.}) /$ $M_2(\text{abs.})$	$k_p /$ $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
45	400	5.5	6931	15 404	4716	10 896	0.43	4787
45	400	5.5	5807	13 740	3918	9665	0.41	3976
45	410	5.5	6422	14 391	4354	10 146	0.43	4419
45	600	5.9	9273	19 625	6400	14 046	0.46	6055
45	610	5.9	8014	18 373	5492	13 108	0.42	5196
45	610	5.9	8122	18 129	5569	12 925	0.43	5270
45	810	6.4	10 994	24 769	7650	17 929	0.43	6673
45	810	6.4	10 816	23 472	7521	16 946	0.44	6560
45	1050	6.8	13 834	28 580	9735	20 831	0.47	7991
45	1050	6.8	13 664	28 082	9609	20 451	0.47	7888
60	410	5.4	10 017	23 448	6939	16 927	0.41	7173
60	420	5.4	9633	23 422	6661	16 908	0.39	6885
60	610	5.9	13 066	27 278	9169	19 837	0.46	8675
60	610	5.9	12 509	28 453	8759	20 734	0.42	8288
60	810	6.3	16 124	33 583	11 431	24 670	0.46	10 128
60	810	6.3	15 586	33 669	11 031	24 736	0.45	9774
60	1060	6.8	20 784	40 835	14 917	30 283	0.49	12 245
60	1070	6.8	20 651	39 163	14 817	28 985	0.51	12 163
75	420	5.2	14 529	27 427	10 248	19 951	0.51	11 001
75	430	5.2	14 828	27 614	10 469	20 094	0.52	11 239
75	620	5.6	19 584	36 938	14 015	27 260	0.51	13 971

75	620	5.6	19 625	36 160	14 046	26 659	0.53	14 001
75	800	6.0	23 570	44 358	17 020	33 028	0.52	15 835
75	810	6.0	23 570	45 289	17 020	33 756	0.50	15 835
75	1060	6.4	103 677	–	80 442	–	–	17 541 [#]
75	1070	6.4	26 359	48 658	19 137	36 393	0.53	20 865*
75	1070	6.4	23 991	46 269	17 339	34 522	0.50	18 904*
90	410	5.1	17 252	28 712	12 270	20 932	0.59	16 788*
90	420	5.1	17 314	29 412	12 317	21 468	0.57	16 852*
90	620	5.4	23 553	39 014	17 007	28 869	0.59	21 976*
90	630	5.4	22 410	39 246	16 143	29 049	0.56	20 859*
90	810	5.9	27 768	50 391	20 211	37 753	0.54	23 903*
90	820	5.9	27 819	51 316	20 250	38 480	0.53	23 949*
90	1070	6.2	33 400	64 574	24 529	48 965	0.50	27 607*
90	1080	6.2	41 543	68 915	30 834	52 422	0.59	27 762

Tabelle 7-3: Temperatur- und Druckabhängigkeit von $k_{p\text{COPO}}$ für die VDF-HFP-Copolymerisation $f_{\text{HFP}} = 0.29$ in 59 Gew.-% CO_2 .

$a_{\text{P(VDF-co-HFP)}} = 0.596$; $K_{\text{P(VDF-co-HFP)}} = 0.0550 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ für $F_{\text{HFP}} = 0.11$

$a_{\text{PS}} = 0.690$; $K_{\text{PS}} = 0.0130 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$

$E_p = 3.0\text{-}7.0 \text{ mJ}$; $[\text{DMPA}] = 0.004\text{-}0.040 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\nu = 100 \text{ Hz}$; * bzw. [#]: PLP-Experimente mit $\nu = 200 \text{ Hz}$ bzw. 400 Hz

$T /$ °C	$p /$ bar	$[\text{M}] /$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$M_1(\text{rel.}) /$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_2(\text{rel.}) /$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_1(\text{abs.}) /$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_2(\text{abs.}) /$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_1(\text{abs.}) /$ $M_2(\text{abs.})$	$k_p /$ $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
45	410	4.9	19 555	33 822	14 179	25 329	0.56	3921
45	410	4.9	20 656	38 522	15 026	29 070	0.52	4155
45	610	5.5	24 964	52 735	18 363	40 539	0.45	4524
45	610	5.5	23 991	54 274	17 607	41 793	0.42	4337
45	810	5.8	32 900	69 345	24 598	54 175	0.45	5746
45	810	5.8	31 836	67 102	23 756	52 322	0.45	5550
45	1050	6.2	40 288	93 346	30 484	74 215	0.41	6662
45	1050	6.2	39 229	87 254	29 636	69 096	0.43	6476
60	410	4.7	29 398	54 871	21 834	42 281	0.52	6294
60	410	4.7	33 629	55 338	25 175	42 662	0.59	7257
60	630	5.1	40 261	75 199	30 461	59 031	0.52	8093
60	630	5.1	40 530	76 446	30 677	60 067	0.51	8150
60	810	5.6	48 009	86 389	36 703	68 371	0.54	8880

60	810	5.6	46 116	100 120	35 172	79 930	0.44	8510
60	960	5.8	56 614	112 571	43 703	90 494	0.48	10 209
60	980	5.8	57 280	98 824	44 249	78 835	0.56	10 337
60	990	5.8	61 233	128 119	47 489	103 781	0.46	11 094
60	1000	5.8	58 196	128 939	44 998	104 484	0.43	10 512
60	1000	5.8	58 360	102 458	45 132	81 908	0.55	10 543
60	1040	6.0	63 269	120 979	49 162	97 666	0.50	11 102
60	1090	6.0	65 362	126 518	50 886	102 408	0.50	11 491
75	410	4.7	13 175	27 687	9333	20 491	0.46	10 762 [#]
75	410	4.7	12 210	26 125	8610	19 269	0.45	9929 [#]
75	430	4.7	12 739	26 375	9006	19 464	0.46	10 385 [#]
75	610	4.9	16 360	31 811	11 738	23 737	0.49	12 983 [#]
75	620	4.9	16 360	32 672	11 738	24 418	0.48	12 983 [#]
75	800	5.5	20 810	39 659	15 144	29 980	0.51	14 923 [#]
75	810	5.5	20 741	39 557	15 091	29 898	0.50	14 870 [#]
75	1110	5.8	86 156	156 637	68 176	128 393	0.53	15 926
90	410	4.7	17 616	32 171	12 695	24 021	0.53	14 638 [#]
90	420	4.7	33 416	–	25 007	–	–	14 418*
90	420	4.7	18 782	33 669	13 586	25 207	0.54	15 666 [#]
90	610	4.9	22 137	42 164	16 169	31 989	0.51	17 883 [#]
90	620	4.9	22 790	45 559	16 675	34 722	0.48	18 443 [#]
90	620	4.7	41 738	–	31 646	–	–	18 246*
90	800	5.4	28 573	53 387	21 186	41 071	0.52	21 263 [#]
90	810	5.4	29 325	55 736	21 777	42 986	0.51	21 856 [#]
90	1050	5.5	111 553	209 309	89 627	174 524	0.51	22 079
90	1050	5.5	119 594	224 844	96 483	188 271	0.51	23 768

Tabelle 7-4: Temperatur- und Druckabhängigkeit von $k_{p\text{COPO}}$ für die VDF-HFP-Copolymerisation $f_{\text{HFP}} = 0.35$ in 59 Gew.-% CO_2 .

$a_{\text{P(VDF-co-HFP)}} = 0.574$; $K_{\text{P(VDF-co-HFP)}} = 0.0710 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ für $F_{\text{HFP}} = 0.13$

$a_{\text{PS}} = 0.690$; $K_{\text{PS}} = 0.0130 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$

$E_p = 3.5\text{-}7.0 \text{ mJ}$; $[\text{DMPA}] = 0.004\text{-}0.040 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\nu = 100 \text{ Hz}$; *, # bzw. ♣: PLP-Experimente mit $\nu = 200 \text{ Hz}$, 400 bzw. 500 Hz

$T /$ °C	$p /$ bar	$[\text{M}] /$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$M_1(\text{rel.}) /$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_2(\text{rel.}) /$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_1(\text{abs.}) /$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_2(\text{abs.}) /$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_1(\text{abs.}) /$ $M_2(\text{abs.})$	$k_p /$ $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
45	410	5.0	19 946	37 545	14 058	27 721	0.51	3718
45	410	5.0	19 170	32 542	13 471	23 775	0.57	3563
45	610	5.3	22 879	50 377	16 288	38 008	0.43	4064
45	610	5.3	23 404	53 122	16 690	40 236	0.41	4165
45	810	5.8	30 310	62 887	22 030	48 227	0.46	5023
45	810	5.8	30 580	60 942	22 240	46 628	0.48	5071
45	1000	6.1	33 671	72 551	24 662	56 226	0.44	5347
45	1000	6.1	32 461	74 057	23 712	57 480	0.41	5141
45	1060	6.2	21 955	43 210	15 583	32 235	0.48	6648*
45	1080	6.2	22 337	42 154	15 874	31 390	0.51	6772*
60	400	4.8	27 822	49 211	20 094	37 064	0.54	5536
60	410	4.8	27 512	51 957	19 853	39 290	0.51	5470
60	580	5.1	34 749	65 608	25 511	50 471	0.51	6615
60	580	5.1	34 468	68 217	25 290	52 629	0.48	6558
60	810	5.6	46 066	95 495	34 528	75 519	0.46	8154
60	810	5.6	46 377	93 541	34 778	73 861	0.47	8213
60	1000	6.0	53 104	100 675	40 221	79 925	0.50	8866
60	1050	6.0	51 450	118 970	38 878	95 617	0.41	8570
60	1060	6.0	50 735	111 527	38 298	89 210	0.43	8442
60	1070	6.0	31 217	60 125	22 738	45 957	0.49	10 024*
60	1070	6.0	31 080	58 801	22 631	44 871	0.50	9977*
75	410	4.4	42 616	–	31 759	–	–	9546
75	410	4.4	42 136	–	31 375	–	–	9431
75	410	4.4	41 048	–	30 506	–	–	9169
75	450	4.4	12 107	25 180	8225	18 053	0.46	9889 [#]
75	450	4.4	12 010	25 074	8154	17 971	0.45	9804 [#]
75	450	4.4	9856	19 056	6595	13 385	0.49	9912 [♣]
75	490	4.4	41 443	–	30 822	–	–	9264
75	610	4.8	50 562	84 940	38 158	66 596	0.57	10 514

75	610	4.8	49 490	84 222	37 290	65 992	0.57	10 274
75	610	4.8	53 574	88 134	40 604	69 287	0.59	11 187
75	630	4.8	15 929	31 389	11 042	22 872	0.48	12 170 [#]
75	810	5.3	65 893	123 683	50 706	99 689	0.51	12 653
75	810	5.3	65 729	125 124	50 571	100 936	0.50	12 619
75	1050	5.7	79 933	163 690	62 391	134 684	0.46	14 476
75	1090	5.7	80 011	159 392	62 456	130 890	0.48	14 491
90	420	4.2	16 383	32 032	11 380	23 376	0.49	14 334 [#]
90	420	4.2	13 268	27 406	9074	19 772	0.46	14 287 [▲]
90	610	4.8	74 019	146 112	57 448	119 219	0.48	15 829
90	610	4.8	20 986	40 573	14 846	30 128	0.49	16 361 [#]
90	820	5.0	26 528	49 579	19 092	37 362	0.51	20 200 [#]
90	840	5.0	27 362	48 959	19 738	36 861	0.54	20 883 [#]
90	1060	5.4	109 930	221 724	87 839	186 552	0.47	21 513
90	1080	5.4	59 340	110 406	45 313	88 248	0.51	22 196*
90	1090	5.4	56 723	109 531	43 171	87 497	0.49	21 146*

Tabelle 7-5: Temperatur- und Druckabhängigkeit von $k_{p\text{COPO}}$ für die VDF-HFP-Copolymerisation $f_{\text{HFP}} = 0.45$ in 56 Gew.-% CO_2 .

$a_{\text{P(VDF-co-HFP)}} = 0.558$; $K_{\text{P(VDF-co-HFP)}} = 0.0749 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ für $F_{\text{HFP}} = 0.17$

$a_{\text{PS}} = 0.690$; $K_{\text{PS}} = 0.0130 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$

$E_p = 4.5\text{-}7.0 \text{ mJ}$; $[\text{DMPA}] = 0.004\text{-}0.040 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\nu = 100 \text{ Hz}$

$T /$ °C	$p /$ bar	$[\text{M}] /$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$M_1(\text{rel.}) /$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_2(\text{rel.}) /$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_1(\text{abs.}) /$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_2(\text{abs.}) /$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_1(\text{abs.}) /$ $M_2(\text{abs.})$	$k_p /$ $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
45	340	4.8	13 837	31 026	10 088	24 222	0.42	2673
45	360	4.8	15 817	33 900	11 663	26 665	0.44	3091
45	600	5.3	20 096	43 878	15 122	35 276	0.43	3629
45	610	5.3	22 412	44 387	17 021	35 720	0.48	4085
45	800	5.9	24 057	51 933	18 381	42 353	0.43	3962
45	810	5.9	24 437	49 190	18 696	39 932	0.47	4030
45	970	6.0	28 796	65 081	22 339	54 100	0.41	4736
45	970	6.0	30 237	62 848	23 554	52 089	0.45	4993
45	1050	6.2	30 139	63 235	23 471	52 437	0.45	4815
45	1060	6.2	32 124	70 215	25 153	58 744	0.43	5160
60	310	4.6	21 501	40 707	16 273	32 519	0.50	4499

60	360	4.7	23 169	45 049	17 646	36 299	0.49	4775
60	610	5.2	29 844	65 055	23 223	54 076	0.43	5680
60	630	5.2	31 477	68 717	24 604	57 386	0.43	6018
60	800	5.7	35 035	77 491	27 635	65 375	0.42	6166
60	810	5.7	38 291	80 726	30 431	68 341	0.45	6790
60	970	5.8	43 571	83 149	35 008	70 569	0.50	7677
60	990	5.9	45 246	96 551	36 471	82 987	0.44	7862
60	1050	6.0	46 180	87 243	37 288	74 345	0.50	7904
75	370	4.4	30 726	56 755	23 968	46 634	0.51	6928
75	370	4.4	30 778	51 229	24 011	41 730	0.58	6941
75	600	4.8	40 193	80 629	32 074	68 251	0.47	8499
75	610	4.8	42 199	82 561	33 814	70 027	0.48	8960
75	810	5.3	52 623	101 708	42 963	87 805	0.49	10 310
75	810	5.3	50 560	113 699	41 139	99 089	0.42	9872
75	970	5.6	56 698	131 105	46 584	115 645	0.40	10 580
75	980	5.6	59 408	135 739	49 004	120 086	0.41	11 130
75	1030	5.7	63 280	123 468	52 477	108 356	0.48	11 710
75	1050	5.7	63 020	129 305	52 244	113 924	0.46	11 658
90	370	4.1	42 962	–	34 478	–	–	10 696
90	370	4.1	41 526	–	33 230	–	–	10 308
90	550	4.6	55 070	–	45 134	–	–	12 480
90	610	4.6	62 926	105 238	52 159	91 116	0.57	14 422
90	810	5.1	71 930	153 261	60 302	136 989	0.44	15 039
90	810	5.1	66 289	141 772	55 190	125 886	0.44	13 764
90	1050	5.5	85 990	182 653	73 188	165 705	0.44	16 925
90	1070	5.5	86 411	211 030	73 576	193 807	0.38	17 015

Tabelle 7-6: Temperatur- und Druckabhängigkeit von $k_{p\text{COPO}}$ für die VDF-HFP-Copolymerisation $f_{\text{HFP}} = 0.55$ in 56 Gew.-% CO_2 .

$a_{\text{P(VDF-co-HFP)}} = 0.575$; $K_{\text{P(VDF-co-HFP)}} = 0.0548 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ für $F_{\text{HFP}} = 0.21$

$a_{\text{PS}} = 0.690$; $K_{\text{PS}} = 0.0130 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$

$E_p = 3.5\text{-}7.0 \text{ mJ}$; $[\text{DMPA}] = 0.004\text{-}0.040 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\nu = 100 \text{ Hz}$

$T /$ °C	$p /$ bar	$[\text{M}] /$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$M_1(\text{rel.}) /$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_2(\text{rel.}) /$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_1(\text{abs.}) /$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_2(\text{abs.}) /$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_1(\text{abs.}) /$ $M_2(\text{abs.})$	$k_p /$ $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
45	410	5.0	13 067	28 084	10 465	23 782	0.44	2550
45	420	5.0	14 624	30 423	11 808	25 913	0.46	2878
45	430	5.0	14 732	29 943	11 902	25 474	0.47	2901
45	600	5.2	18 053	38 988	14 803	33 814	0.44	3469
45	610	5.2	18 355	40 747	15 068	35 454	0.43	3531
45	810	5.5	19 018	37 684	15 653	32 602	0.48	3468
45	810	5.5	19 869	41 243	16 406	35 916	0.46	3635
45	990	5.6	24 502	51 246	20 543	45 340	0.45	4470
45	1050	5.7	26 851	58 196	22 663	51 969	0.44	4845
45	1050	5.7	24 201	49 067	20 272	43 274	0.47	4334
60	300	4.2	15 497	31 317	12 566	26 731	0.47	3646
60	380	4.5	20 026	38 474	16 545	33 336	0.50	4480
60	400	4.6	19 575	37 272	16 145	32 220	0.50	4277
60	400	4.6	19 562	39 839	16 134	34 607	0.47	4274
60	410	4.6	19 177	42 146	15 793	36 761	0.43	4184
60	540	4.8	22 712	47 657	18 937	41 942	0.45	4808
60	560	4.8	24 039	45 027	20 127	39 463	0.51	5110
60	590	4.9	24 778	50 266	20 791	44 410	0.47	5170
60	810	5.0	34 137	56 892	29 321	50 721	0.58	7146
60	810	5.0	31 724	59 615	27 104	53 329	0.51	6605
60	960	5.3	31 131	64 706	26 560	58 230	0.46	6107
60	1030	5.5	35 332	69 241	30 424	62 620	0.49	6741
60	1070	5.5	36 090	72 714	31 125	65 995	0.47	6896
60	1070	5.5	35 417	71 502	30 503	64 816	0.47	6758
75	410	4.0	26 903	54 233	22 710	48 181	0.47	6918
75	410	4.0	26 099	53 513	21 982	47 495	0.46	6697
75	510	4.2	31 200	66 985	26 624	60 434	0.44	7724
75	610	4.7	34 553	74 000	29 705	67 249	0.44	7702
75	610	4.7	32 075	63 778	27 425	57 335	0.48	7110

75	810	4.9	38 609	85 294	33 461	78 320	0.43	8321
75	810	4.9	39 068	82 100	33 888	75 177	0.45	8428
75	990	5.0	46 162	88 977	40 532	81 953	0.49	9878
75	1070	5.1	44 112	90 221	38 603	83 183	0.46	9224
75	1090	5.1	47 671	94 269	41 955	87 194	0.48	10 024
75	1120	5.4	59 103	122 973	52 837	115 969	0.46	11 923
90	410	3.9	37 314	67 429	32 258	60 863	0.53	10 079
90	410	3.9	35 267	67 858	30 364	61 279	0.50	9487
90	610	4.2	43 538	80 801	38 065	73 902	0.52	11 044
90	610	4.2	42 925	77 568	37 490	70 734	0.53	10 877
90	810	4.7	50 154	–	44 304	–	–	11 487
90	810	4.7	51 643	110 860	45 717	103 760	0.44	11 853
90	820	4.7	54 477	99 219	48 413	92 115	0.53	12 552
90	1040	5.0	62 665	136 911	56 262	130 128	0.43	13 991
90	1050	5.0	62 078	135 732	55 697	128 927	0.43	13 851
90	1070	4.9	65 653	133 499	59 145	126 653	0.47	14 708
90	1070	4.9	70 488	133 544	63 831	126 698	0.50	15 874
90	1100	4.9	67 328	147 752	60 563	132 947	0.46	15 061
90	1110	4.9	67 119	139 673	60 766	141 215	0.43	15 112
90	1110	4.9	68 183	134 441	61 594	127 611	0.48	15 318

Tabelle 7-7: Temperatur- und Druckabhängigkeit von $k_{p\text{COPO}}$ für die VDF-HFP-Copolymerisation $f_{\text{HFP}} = 0.69$ in 55 Gew.-% CO_2 .

$a_{\text{P(VDF-co-HFP)}} = 0.605$; $K_{\text{P(VDF-co-HFP)}} = 0.0270 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ für $F_{\text{HFP}} = 0.29$

$a_{\text{PS}} = 0.690$; $K_{\text{PS}} = 0.0130 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$

$E_p = 4.5\text{-}7.0 \text{ mJ}$; $[\text{DMPA}] = 0.004\text{-}0.040 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\nu = 100 \text{ Hz}$

$T /$ °C	$p /$ bar	$[\text{M}] /$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$M_1(\text{rel.}) /$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_2(\text{rel.}) /$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_1(\text{abs.}) /$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_2(\text{abs.}) /$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_1(\text{abs.}) /$ $M_2(\text{abs.})$	$k_p /$ $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
45	400	4.8	9633	21 140	9954	22 776	0.44	2337
45	420	4.8	10 017	21 166	10 372	22 805	0.45	2435
45	420	4.8	10 369	20 669	10 756	22 242	0.48	2524
45	600	5.1	13 169	28 405	13 835	31 087	0.45	3031
45	610	5.1	12 577	26 047	13 181	28 375	0.46	2887
45	800	5.3	13 701	28 948	14 425	31 713	0.45	3063
45	810	5.3	13 905	29 834	14 651	32 736	0.45	3111

45	1050	5.7	17 141	37 119	18 262	41 205	0.44	3641
45	1050	5.7	17 382	35 083	18 533	38 829	0.48	3695
60	410	4.5	15 693	30 554	16 641	33 569	0.50	4137
60	410	4.5	15 826	33 550	16 791	37 043	0.45	4174
60	620	4.8	17 752	35 730	18 948	39 583	0.48	4407
60	620	4.8	17 199	34 705	18 328	38 388	0.48	4301
60	800	5.1	20 915	47 097	22 520	52 947	0.43	5015
60	800	5.1	21 173	38 829	22 813	43 207	0.53	5080
60	1060	5.5	26 750	59 192	29 183	67 357	0.43	6011
60	1060	5.5	26 369	55 476	28 745	62 911	0.46	5921
60	1070	5.5	26 917	55 476	29 374	62 911	0.47	6051
60	1100	5.4	27 227	56 178	29 731	63 750	0.47	6187
75	420	4.1	21 162	37 916	22 801	42 137	0.54	6218
75	430	4.1	20 832	37 385	22 427	41 516	0.54	6116
75	620	4.5	24 895	48 600	27 055	54 728	0.49	6767
75	620	4.5	25 273	50 358	27 488	56 814	0.48	6875
75	810	4.8	28 974	53 607	31 743	60 681	0.52	7444
75	820	4.8	31 345	66 410	34 484	76 034	0.45	8087
75	1060	5.1	39 127	72 271	43 555	83 117	0.52	9653
75	1060	5.1	35 293	82 530	39 073	95 587	0.41	8660
75	1100	5.1	35 879	74 612	39 756	85 955	0.46	8769
90	430	3.8	27 480	48 147	30 021	54 191	0.55	8804
90	450	3.8	24 832	50 785	26 983	57 322	0.47	7999
90	450	3.8	25 685	47 498	27 960	53 422	0.52	8288
90	610	4.3	31 276	59 571	34 404	67 811	0.51	9061
90	620	4.3	31 964	62 025	35 202	70 756	0.50	9271
90	800	4.8	37 540	68 608	41 698	78 687	0.53	9786
90	800	4.8	36 665	67 099	40 674	76 865	0.53	9545
90	820	4.8	39 627	84 440	44 142	97 918	0.45	10 331
90	1050	4.9	51 947	97 613	58 704	114 069	0.51	13 371
90	1090	4.9	50 465	105 113	56 941	123 317	0.46	12 970

7.2. Abkürzungsverzeichnis

A	prä-exponentieller Faktor
a	Mark-Houwink-Parameter
α	Exponent zur Beschreibung der Kettenlängenabhängigkeit von k_t
a_0, a_1, a_2	Koeffizienten in der multiplen Regression
A_{ijk}	prä-exponentieller Faktor der Reaktion von Monomer k an ein Makroradikal mit terminaler Einheit j und vorletzter Einheit i
α_D	Exponent zur Beschreibung der Kettenlängenabhängigkeit von k_t bei Makroradikalen
α_S	Exponent zur Beschreibung der Kettenlängenabhängigkeit von k_t bei oligomeren Radikalen
$A(\tilde{\nu})$	Absorbanz bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}$
B	integrale Molarabsorptivität
BA	Butylacrylat
b_1, b_2, b_3	Proportionalitätsfaktor
c^*	Überlappungskonzentration
CR	chemische Reaktion
C_{RD}	Reaktionsdiffusionskonstante
c_v	Variationskoeffizient
δ	chemische Verschiebung
DFT	Dichtefunktionaltheorie
dm	engl.: diffusion mean, Diffusionsmittel
DMAc	Dimethylacetamid
DMPA	2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon
DTBP	Di- <i>tert</i> -Butylperoxid
EA	Elementaranalyse

E_a	Aktivierungsenergie
$E_{a,ijk}$	Aktivierungsenergie der Reaktion von Monomer k an ein Makroradikal mit terminaler Einheit j und vorletzter Einheit i
E_λ	Energie eines Mols Photonen bei der Laserwellenlänge λ
E_p	Energie eines Laserpulses
ε	molarer dekadischer Absorptionskoeffizient
$\varepsilon(\tilde{\nu})$	molarer dekadischer Absorptionskoeffizient bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}$
η	Viskosität der Lösung
$[\eta]$	intrinsische Viskosität
η_0	Viskosität der Reaktionsmischung bei 0 % Umsatz
η_r	relative Viskosität
η_{sp}	spezifische Viskosität
EPUE	engl.: explicit penultimate unit effect
ESR	Elektronenspinresonanz
f	Funktion
f	Initiatoreffektivität
f_i	Molenbruch des Monomers i in der Comonomermischung
F_i	Molenbruch des Monomers i im Copolymer
φ	Lasereffektivität
Φ	Primärquantenausbeute
FRP	freie radikalische Polymerisation
FT	Fourier-Transformation
gm	engl.: geometric mean, Geometrisches Mittel
GPC	Gelpermeationschromatographie
HFP	Hexafluorpropen
hm	engl.: harmonic mean, Harmonisches Mittel

HPLC	engl.: high pressure liquid chromatography, Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HZ	optische Hochdruckzelle
I	Intensität des Lichts nach dem Durchstrahlen der Probe
I_0	Intensität des Lichts vor dem Durchstrahlen der Probe
$[I]$	Initiatorkonzentration
$[I]_0$	Startinitiatorkonzentration
i_c	Übergangskettenlänge im Composite Modell
INT, INT _A , INT _B	Integral (im Bereich A oder B)
IPUE	engl.: implicit penultimate unit effect
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
K	Mark-Houwink-Parameter
k_{add}	Additions geschwindigkeitskoeffizient
k_{bb}	Geschwindigkeitskoeffizient des intramolekularen Transfers zum Polymer
k_{CR}	Geschwindigkeitskoeffizient der chemischen Reaktion
k_d	Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskoeffizient
k_p	Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient
k_p^0	k_p ohne diffusionskontrollierten Anteil
k_p^{app}	gemessener Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient
k_p^{av}	tatsächlicher Geschwindigkeitskoeffizient
$k_p^{ber.}$	berechneter k_p -Wert
k_{pCOPO}	mittlerer Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient der Copolymerisation
$k_{p,D}$	diffusionskontrollierter Beitrag von k_p
$k_{p,D}^0$	Grenzwert des diffusionskontrollierten Beitrags von k_p bei 0 % Umsatz

$k_p^{\text{exp.}}$	experimentell ermittelter k_p -Wert
$k_{p,ii}$	Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient des Homowachstums des Radikals i mit dem Monomer i im Terminalmodell
$\bar{k}_{p,ii}$	mittlerer Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient des Homowachstums von Monomer i im Penultimate Modell
$k_{p,ij}$	Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient des Kreuzwachstums des Radikals i mit dem Monomer j im Terminalmodell
$k_{p,ijk}$	Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient eines Makroradikals mit der vorletzten Einheit i und der terminalen Einheit j mit dem Monomer k im Penultimate Modell
k_p^s	Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient des sekundären Radikals
k_p^t	Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient des MCRs
k_{SD}	Geschwindigkeitskoeffizient der Segmentdiffusion
k_t	Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient
$\langle k_t \rangle$	kettenlängengemittelter Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient
k_{tc}	Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient der Rekombination
$\langle k_{tCOPO} \rangle$	Mittlerer kettenlängengemittelter Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient der Copolymerisation
$\langle \bar{k}_{tCOPO} \rangle$	arithmetischer Mittelwert des Messwerte des mittleren kettenlängengemittelten Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten der Copolymerisation
k_{td}	Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient der Disproportionierung
$k_{t,D}$	diffusionskontrollierter Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient ohne Berücksichtigung der Reaktionsdiffusion
k_{TD}	Geschwindigkeitskoeffizient der Translationsdiffusion
k_{TD}^0	Geschwindigkeitskoeffizient der Translationsdiffusion bei 0 % Umsatz

$k_t^{i,i}$	Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient für zwei Radikale mit der Kettenlänge i
$k_t^{i,j}$	Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient für Radikale mit der Kettenlänge i und j
$k_t^{1,1}$	Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient für Monomerradikale
k_{tr}	Geschwindigkeitskoeffizient der Kettenübertragung
$k_{t,RD}$	Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktionsdiffusion
l	durchstrahlte Schichtlänge
λ	Wellenlänge
L_i	Polymerisationsgrad der i -ten Polymergeneration in einer PLP-strukturierten MMV
LCB	engl.: long chain branching, Langkettenverzweigung
$[M]$	Monomerkonzentration
MA	Methylacrylat
M_i	Molmasse am i -ten Wendepunkt einer PLP-strukturierten MMV
$M_i(\text{abs.})$	absolute Molmasse am i -ten Wendepunkt einer PLP-strukturierten MMV
$M_i(\text{rel.})$	relative Molmasse am i -ten Wendepunkt einer PLP-strukturierten MMV
$[M_i]$	Konzentration des Monomers i in der Comonomermischung
MCR	engl.: mid chain radical, Mid-chain-Radikal
MCRs	engl.: mid chain radicals, Mid-chain-Radikale oder Mid-chain-Radikals
M_{Ende}	obere Grenze der Linearisierung in der MH-Austragung
MH	Mark-Houwink
M_{HFP}	molare Masse von Hexafluorpropen
MIR	mittleres Infrarot
M_M	Monomermolmasse
MMA	Methylmethacrylat

MMV	Molmassenverteilung
MMVs	Molmassenverteilungen
M_n	Zahlenmittel der Molmasse
M_{Start}	untere Grenze der Linearisierung in der MH-Austragung
M_{VDF}	molare Masse von Vinylidenfluorid
M_{WP}	Molmasse am Wendepunkt der MMV
ν	Pulsfolgerate
ν_0	Grenzpulsfolgerate, unter der sich k_p^{app} -Werte stark verringern
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
N	Anzahl an Messwerten
n_{abs}	Anzahl absorbierter Photonen
NIR	nahes Infrarot
NMR	engl.: nuclear magnetic resonance, kernmagnetische Resonanz
p	Druck
p_0	Startdruck
$p_{\text{krit.}}$	kritischer Druck
PLP	Pulslaserpolymerisation
PMMA	Polymethylmethacrylat
PS	Polystyrol
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
ρ	Dichte
$\rho_{\text{krit.}}$	kritische Dichte
R	ideale Gaskonstante
$[R^{\bullet}]$	Initiatorradikalkonzentration

$[R^\bullet]_0$	Radikalkonzentration, die durch Laserpuls erzeugt wird
R^2	Regressionskoeffizient
r_{Br}	Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit
RD	Reaktionsdiffusion
RI	engl.: refractive index, Brechungsindex
$[R_i^\bullet]$	Konzentration an Radikalen mit der Kettenlänge i
r_i	Copolymerisationsparameter des Monomers i im Terminalmodell
\bar{r}_i	mittlerer Copolymerisationsparameter des Monomers i im Penultimate Modell
r_{ii}	Copolymerisationsparameter im Penultimate Modell
r_{ij}	Copolymerisationsparameter im Penultimate Modell
$[R_{i,n}^\bullet]$	Radikalkonzentration von Makroradikalen mit der Kettenlänge n und der terminalen Monomereinheit i
r_{ini}	Radikalbildungsgeschwindigkeit
$[R_j^\bullet]$	Konzentration an Radikalen mit der Kettenlänge j
$[R_n^\bullet]$	Radikalkonzentration von Makroradikalen mit der Kettenlänge n
r_p	Wachstumsgeschwindigkeit
r_t	Terminierungsgeschwindigkeit
r_{tr}	Kettenübertragungsgeschwindigkeit
s	Standardabweichung
$[S]$	Konzentration eines Stoffes
SCB	engl.: short chain branching, Kurzkettenverzweigung
SCBs	engl.: short chain branching, Kurzkettenverzweigungen
scCO ₂	engl.: supercritical carbon dioxide, überkritisches Kohlendioxid
SD	Segmentdiffusion
s_i	Radikalaktivität des Monomers i im Penultimate Modell

SP	engl.: single pulse, Einzelpuls
t	Zeit
T	Temperatur
t_0	Dunkelzeit zwischen zwei Laserpulsen
$T_{\text{krit.}}$	kritische Temperatur
TBPP	<i>tert</i> -Butylperoxypivalat
TD	Translationsdiffusion
UV	Ultraviolett
V	Volumen
$\Delta V^\#$	Aktivierungsvolumen
$\Delta V^\#_{ijk}$	Aktivierungsvolumen der Reaktion von Monomer k an ein Makroradikal mit terminaler Einheit j und vorletzter Einheit i
V_e	Elutionsvolumen
VDF	Vinylidenfluorid
w	Massenanteil
X	Umsatz
\bar{x}	Mittelwert
[XA]	Konzentration des Kettenübertragungsreagenz

7.3. Literaturverzeichnis

- [1] B. Ameduri, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 6633.
- [2] D. O'Hagan, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 308.
- [3] S. Ebnesajjad, *Fluoroplastics. Volume 2: melt processable fluoropolymers, the definitive user's guide and databook*, Plastic Design Library, Norwich, NY, **2003**.
- [4] A. L. Moore, *Fluoroelastomer Handbook, the definitive user's guide and databook*, Plastic Design Library, Norwich, NY, **2006**.
- [5] M. P. Krafft, J. G. Riess, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, 45, 1185.
- [6] C. M. Bartee, B. K. Bartee, US Patent 7,789,888, **2010**.
- [7] <http://www.gendorf.de/index.php?id=274>
- [8] B. Ameduri, B. Boutevin, *Well-Architected Fluoropolymers: Synthesis, Properties and Applications*, Elsevier, Oxford, **2004**.
- [9] V. Aravindan, N. Shubha, Y. L. Cheah, R. Prasanth, W. Chuiling, R. R. Prabhakar, S. Madhavi, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 308.
- [10] M. J. Larsen, Y. Ma, P. B. Lund, E. M. Skou, *Appl. Phys. A* **2009**, 96, 569.
- [11] R. Souzy, B. Ameduri, B. Boutevin, G. Gebel, P. Capron, *Solid States Ionics* **2005**, 176, 2839.
- [12] A. Watakabe, T. Eriguchi, T. Tanuma, Y. Kunisa, Asahi Glass Company, US Patent 030 1813, **2012**.
- [13] A. Soules, B. Ameduri, B. Boutevin, H. Galiano, CNRS, CEA, US Patent 013 6077, **2012**.
- [14] A. J. Lovinger, *Science* **1983**, 220, 1115.
- [15] H. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1969**, 8, 975.
- [16] A. M. Glass, J. H. McFee, J. G. Bergman, *J. Appl. Phys.* **1971**, 42, 5219.
- [17] D. Vatansever, R. L. Hadimani, T. Shah, E. Siores, *Smart Mater. Struct.* **2011**, 20, 055 019/1.
- [18] E. Edqvist, E. Hedlund, *J. Micromech. Microeng.* **2009**, 19, 115 019/1.
- [19] Y.-H. Huh, J. I. Kim, J. H. Lee, S. G. Hong, J. H. Park, *Procedia Eng.* **2011**, 10, 3304.
- [20] M. Wegener, W. Künstler, R. Gerhard-Multhaupt, *Integr. Ferroelectr.* **2004**, 60, 111.
- [21] P. Frübing, F. Wang, M. Wegener, *Appl. Phys. A* **2012**, 107, 603.
- [22] T. S. Ahmed, J. M. DeSimone, G. W. Roberts, *Macromolecules* **2007**, 40, 9322.
- [23] R. Hartwimmer, J. Kuhls, Hoechst AG, US Patent 4,262,101, **1981**.

- [24] K. Hintzer, M. Jürgens, H. Kaspar, K. H. Lochhaas, A. Streiter, T. C. Zipplies, W. Schwertfeger, US Patent 029 4951, **2011**.
- [25] T. R. Doughty Jr., C. A. Sperati, H. H.-W. Un, DuPont de Nemours and Company, US Patent 3,855,191, **1974**.
- [26] B. Felix, K. Hintzer, G. Löhr, Hoechst AG, US Patent 5,530,078, **1996**.
- [27] D. P. Carlson, DuPont de Nemours and Company, US Patent 3,642,742, **1972**.
- [28] R. C. Wheland, DuPont de Nemours and Company, US Patent 4,588,796, **1986**.
- [29] P. G. Jessop, W. Leitner, *Chemical Synthesis using Supercritical Fluids*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [30] J. M. DeSimone, Z. Guan, C. S. Elsbernd, *Science* **1992**, 257, 945.
- [31] J. Tanko, J. F. Blackert, *Science* **1994**, 64, 2875.
- [32] T. L. Chester, J. D. Pinkston, D. E. Raynie, *Anal. Chem.* **1994**, 66, 106R.
- [33] H. Pecker, M. P. Srinivasan, J. M. Smith, B. J. McCoy, *AIChE Journal* **1992**, 38, 761.
- [34] L. N. Nikitin, M. O. Gallyamov, E. E. Said-Galiev, A. R. Khokhlov, V. M. Buznik, *Russ. J. Gen. Chem.* **2009**, 79, 578.
- [35] A. Rawson, B. K. Tiwari, N. Brunton, C. Brennan, P. J. Cullen, C. P. O'Donnell, *Food Rev. Int.* **2012**, 28, 253.
- [36] R. Dean, S. Khunder, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **1997**, 15, 875.
- [37] A. D. McNaught, *Compendium of Chemical Terminology. IUPAC Recommendations*, Blackwell Science Ltd., Oxford, **1997**.
- [38] http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/umat/gas_real/gas_real.html
- [39] Y. P. Sun, *Supercritical fluid technology in material science and engineering*, Marcel Dekker Inc., New York, **2002**.
- [40] M. F. Kemmere, T. Meyer, *Supercritical carbon dioxide in polymer reaction engineering*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [41] C. F. Kirby, M. A. McHugh, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 565.
- [42] E. J. Beckman, *J. Supercrit. Fluids* **2004**, 28, 121.
- [43] S. G. Kazarian, M. F. Vincent, F. V. Bright, C. L. Liotta, C. A. Eckert, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1729.
- [44] M. A. McHugh, A. Garach-Domech, I.-H. Park, D. Li, E. Barbu, P. Graham, J. Tsibouklis, *Macromolecules* **2002**, 35, 6479.
- [45] S. M. Fahmy, *Dissertation*, Aachen, **2005**.

- [46] T. Erdmenger, C. Guerrero-Sanchez, J. Vitz, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 3317.
- [47] T. J. Romack, E. E. Maury, J. M. DeSimone, *Macromolecules* **1995**, 28, 912.
- [48] A. I. Cooper, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 207.
- [49] P. D. Brothers, DuPont de Nemours and Company, US Patent 6,103,844, **2000**.
- [50] F. E. Debrabander, P. D. Brothers, DuPont de Nemours and Company, US Patent 6,051,682, **2000**.
- [51] J. M. DeSimone, *Science* **2002**, 297, 799.
- [52] Z. Guan, J. M. DeSimone, *Macromolecules* **1994**, 27, 5527.
- [53] K. A. Kennedy, G. W. Roberts, J. M. DeSimone, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, 175, 329.
- [54] P. A. Mueller, G. Storti, M. Morbidelli, M. Apostolo, R. Martin, *Macromolecules* **2005**, 38, 7150.
- [55] L. I. Costa, G. Storti, M. Morbidelli, L. Ferro, O. Scialdone, G. Filardo, A. Galia, *Macromolecules* **2010**, 43, 9714.
- [56] L. I. Costa, G. Storti, M. Morbidelli, L. Ferro, A. Galia, O. Scialdone, G. Filardo, *Macromol. React. Eng.* **2012**, 6, 24.
- [57] S. Beuermann, M. Imran-ul-haq, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. Ed.* **2007**, 45, 5626.
- [58] M. Imran-ul-haq, N. Förster, R. Vukićević, K. Herrmann, R. Siegmann, S. Beuermann, *ACS Symposium Series: Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in RAFT, DT, NMP & OMRP* **2009**, 1024, 233.
- [59] E. Möller, S. Beuermann, *Macromol. React. Eng.* **2011**, 5, 8.
- [60] T. S. Ahmed, J. M. DeSimone, G. W. Roberts, *Macromolecules* **2008**, 41, 3086.
- [61] T. S. Ahmed, J. M. DeSimone, G. W. Roberts, *Macromolecules* **2006**, 39, 15.
- [62] G. Moggi, P. Bonardelli, S. Russo, *6th Conv. Ital. Sci. Macromol., [Atti]* **1983**, 2, 405.
- [63] P. Bonardelli, G. Moggi, A. Turturro, *Polymer* **1986**, 27, 905.
- [64] A. L. Logothetis, *Prog. Polym. Sci.* **1989**, 14, 251.
- [65] M. P. Gelin, B. Ameduri, *J. Fluorine Chem.* **2005**, 126, 577.
- [66] H. Tai, W. Wang, S. M. Howdle, *Macromolecules* **2005**, 38, 9135.
- [67] U. Beginn, R. Najjar, J. Ellmann, R. Vinokur, R. Martin, M. Möller, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, 44, 1299.
- [68] M. Imran-ul-haq, *Dissertation*, Potsdam, **2008**.

- [69] E. Möller, U. Schreiber, S. Beuermann, *Macromol. Symp.* **2010**, 289, 52.
- [70] E. Möller, *Dissertation*, Potsdam, **2010**.
- [71] O. F. Olaj, I. Bitai, F. Hinkelmann, *Makromol. Chem.* **1987**, 188, 1689.
- [72] O. F. Olaj, I. Schnöll-Bitai, *Eur. Polym. J.* **1989**, 25, 635.
- [73] M. Buback, R. G. Gilbert, G. T. Russell, D. J. T. Hill, G. Moad, K. F. O'Driscoll, J. Shen, M. A. Winnik, *J. Polym. Sci.: Part A* **1992**, 30, 851.
- [74] S. Beuermann, M. Buback, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 191.
- [75] C. Barner-Kowollik, F. Günzler, T. Junkers, *Macromolecules* **2008**, 41, 8971.
- [76] R. A. Cockburn, R. Siegmann, K. A. Payne, S. Beuermann, T. F. L. McKenna, R. A. Hutchinson, *Biomacromolecules* **2011**, 12, 2319.
- [77] R. Siegmann, S. Beuermann, *Macromolecules* **2010**, 43, 3699.
- [78] J. Barth, R. Siegmann, S. Beuermann, G. T. Russell, M. Buback, *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, 213, 19.
- [79] M. Buback, M. Egorov, T. Junkers, E. Panchenko, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 1004.
- [80] M. Buback, *Makromol. Chem.* **1990**, 191, 1575.
- [81] M. Buback, B. Degener, B. Huckestein, *Macromol. Chem., Rapid Commun.* **1989**, 10, 311.
- [82] J. Shen, Y. Tian, G. Wang, M. Yang, *Makromol. Chem.* **1991**, 192, 2669.
- [83] T. G. Carswell, D. J. T. Hill, D. I. Londero, J. H. O'Donnell, P. J. Pomery, C. L. Winzor, *Polymer* **1992**, 33, 137.
- [84] M. I. Ballard, R. G. Gilbert, D. H. Napper, P. J. Pomery, P. W. O'Sullivan, J. H. O'Donnell, *Macromolecules* **1986**, 19, 1303.
- [85] G. Moad, E. Rizzardo, D. H. Solomon, A. L. J. Beckwith, *Polym. Bull.* **1992**, 29, 647.
- [86] A. A. Gridnev, S. D. Ittel, *Macromolecules* **1996**, 29, 5864.
- [87] P. B. Zetterlund, W. K. Busfield, I. D. Jenkins, *Macromolecules* **2002**, 35, 7232.
- [88] J. P. A. Heuts, R. G. Gilbert, L. Radom, *Macromolecules* **1995**, 28, 8771.
- [89] K. van Cauter, V. van Speybroeck, P. Vansteenkiste, M.-F. Reyniers, M. Waroquier, *ChemPhysChem* **2006**, 7, 131.
- [90] M. Deady, A. W. H. Mau, G. Moad, T. H. Spurling, *Makromol. Chem.* **1993**, 194, 1691.

- [91] R. X. E. Willemse, B. B. P. Staal, A. M. van Herk, A. C. J. Pierik, B. Klumperman, *Macromolecules* **2003**, *36*, 9797.
- [92] O. F. Olaj, P. Vana, M. Zoder, A. Kornherr, G. Zifferer, *Macromol. Rapid. Commun.* **2000**, *21*, 913.
- [93] O. F. Olaj, M. Zoder, P. Vana, A. Kornherr, I. Schnöll-Bitai, G. Zifferer, *Macromolecules* **2005**, *38*, 1944.
- [94] T. P. Davis, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 597.
- [95] R. A. Hutchinson, J. H. McMinn, D. A. Paquet Jr., S. Beuermann, C. Jackson, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 1103.
- [96] B. Klumperman, K. F. O'Driscoll, *Polymer* **1993**, *34*, 1032.
- [97] I. A. Maxwell, A. M. Aerdt, A. L. German, *Macromolecules* **1993**, *26*, 1956.
- [98] F. T. Wall, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 1862.
- [99] F. R. Mayo, F. M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1594.
- [100] M. Fineman, S. D. Ross, *J. Polym. Sci.* **1950**, *5*, 269.
- [101] T. Kelen, F. Tüdös, *J. Macromol. Sci., Chem.* **1975**, *A9*, 1.
- [102] E. Merz, T. Alfrey, G. Goldfinger, *J. Polym. Sci.* **1946**, *1*, 75.
- [103] G. E. Ham, *J. Polym. Sci.* **1960**, *45*, 169.
- [104] T. Alfrey, G. Goldfinger, *J. Chem. Phys.* **1944**, *12*, 205.
- [105] T. Fukuda, Y.-D. Ma, H. Inagaki, *Macromolecules* **1985**, *18*, 17.
- [106] T. P. Davis, K. F. O'Driscoll, M. C. Piton, M. A. Winnik, *Macromolecules* **1989**, *22*, 2785.
- [107] M. L. Coote, T. P. Davis, *Prog. Polym. Sci.* **1999**, *24*, 1217.
- [108] T. Fukuda, Y.-D. Ma, K. Kubo, H. Inagaki, *Macromolecules* **1991**, *24*, 370.
- [109] D. J. T. Hill, A. P. Lang, J. H. O'Donnell, P. W. Sullivan, *Eur. Polym. J.* **1989**, *9*, 911.
- [110] T. Fukuda, Y.-D. Ma, H. Inagaki, *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **1987**, *8*, 495.
- [111] T. Fukuda, Y.-D. Ma, K. Kubo, A. Takada, *Polym. J.* **1989**, *12*, 1003.
- [112] T. Fukuda, K. Kubo, Y.-D. Ma, *Prog. Polym. Sci.* **1992**, *17*, 875.
- [113] P. Becker, M. Busch, *Macromol. Theory Simul.* **1998**, *7*, 435.
- [114] S. W. Benson, A. M. North, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 935.
- [115] M. Buback, B. Huckestein, G. T. Russell, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 539.
- [116] E. Trommsdorff, H. Köhle, P. Lagally, *Makromol. Chem.* **1948**, *1*, 169.
- [117] R. G. W. Norrish, R. R. Smith, *Nature* **1942**, *150*, 336.

- [118] J. N. Cardenas, K. F. O'Driscoll, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1976**, *14*, 883.
- [119] C. Barner-Kowollik, M. Buback, M. Egorov, T. Fukuda, A. Goto, O. F. Olaj, G. T. Russell, P. Vana, B. Yamada, P. B. Zetterlund, *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 605.
- [120] O. F. Olaj, G. Zifferer, *Macromolecules* **1987**, *20*, 850.
- [121] O. F. Olaj, A. Kornherr, G. Zifferer, *Macromol. Theory Simul.* **1998**, *7*, 501.
- [122] G. T. Russell, *Aust. J. Chem.* **2002**, *55*, 399.
- [123] C. Barner-Kowollik, G. T. Russell, *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 1211.
- [124] G. B. Smith, J. P. A. Heuts, G. T. Russell, *Macromol. Symp.* **2005**, *226*, 133.
- [125] G. B. Smith, G. T. Russell, J. P. A. Heuts, *Theory Simul.* **2003**, *12*, 299.
- [126] M. Buback, M. Egorov, T. Junkers, E. Panchenko, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 333.
- [127] M. Buback, E. Müller, G. T. Russell, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 3222.
- [128] P. E. M. Allen, C. R. Patrick, *Makromol. Chem.* **1961**, *47*, 154.
- [129] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, *Polymer Handbook*, 4th Ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, **1999**.
- [130] J. M. Asua, S. Beuermann, M. Buback, P. Castignolles, B. Charleux, R. G. Gilbert, R. A. Hutchinson, J. R. Leiza, A. N. Nikitin, J.-P. Vairon, A. M. van Herk, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 2151.
- [131] A. N. Nikitin, R. A. Hutchinson, *Macromolecules* **2005**, *38*, 1581.
- [132] B. C. Gilbert, J. R. Lindsay Smith, E. C. Milne, A. C. Whitwood, P. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1994**, *2*, 1759.
- [133] M. Buback, P. Hesse, T. Junkers, T. Sergeeva, T. Theis, *Macromolecules* **2008**, *41*, 288.
- [134] C. Plessis, G. Arzamendi, J. R. Leiza, H. A. S. Schoonbrood, D. Charmot, J. M. Asua, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4.
- [135] A. M. van Herk, *Macromol. Theory Simul.* **2000**, *9*, 433.
- [136] M. Buback, R. G. Gilbert, R. A. Hutchinson, B. Klumperman, F.-D. Kutch, B. G. Manders, K. F. O'Driscoll, G. T. Russell, J. Schweer, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 3267.
- [137] S. Beuermann, M. Buback, T. P. Davis, R. G. Gilbert, R. A. Hutchinson, O. F. Olaj, G. T. Russell, J. Schweer, A. M. van Herk, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 1545.

- [138] S. Beuermann, M. Buback, T. P. Davis, R. G. Gilbert, R. A. Hutchinson, A. Kajiwara, B. Klumperman, G. T. Russell, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 1355.
- [139] S. Beuermann, D. A. Paquet Jr., J. H. McMinn, R. A. Hutchinson, *Macromolecules* **1996**, *29*, 4206.
- [140] Z. Gallot-Grubisic, P. Rempp, H. Benoit, *J. Polym. Sci.:Part B: Polym. Lett.* **1967**, *5*, 753.
- [141] H. Mark, *Der feste Körper*, Hirzel Verlag, Leipzig, **1938**.
- [142] R. J. Houwink, *Prakt. Chem.* **1940**, *157*, 15.
- [143] H. K. Mahabadi, K. F. O'Driscoll, *J. Appl. Polym. Sci.* **1977**, *21*, 1283.
- [144] M. L. Coote, T. P. Davis, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **1999**, *37*, 2557.
- [145] M. D. Zammit, M. L. Coote, T. P. Davis, G. D. Willett, *Macromolecules* **1998**, *31*, 955.
- [146] M. Buback, H. Lendle, *Naturforsch.* **1979**, *34 a*, 1482.
- [147] M. Buback, J. Sandmann, *Z. Phys. Chem.* **2000**, *214*, 583.
- [148] M. Buback, C. Hinton in *High pressure Techniques in Chemistry and Physics*; herausgegeben von W. B. Holzapfel, N. S. Isaacs, Oxford University Press **1997**, 151-186.
- [149] T. C. Poulter, *Phys. Rev.* **1932**, *40*, 860.
- [150] S. Beuermann, M. Buback, C. Schmaltz, F.-D. Kuchta, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1209.
- [151] A. Wahl, *Dissertation*, Göttingen, **1999**.
- [152] C. Barner-Kowollik, P. Vana, T. P. Davis, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 675.
- [153] D. Nelke, *Dissertation*, Göttingen, **2002**.
- [154] M. Buback, *J. Mol. Struct.* **1995**, *347*, 113.
- [155] M. Buback, J. Schweer, H. Tups, *Z. Naturforsch.* **1986**, *41 a*, 512.
- [156] G. A. Monti, R. K. Harris, *Magn. Reson. Chem.* **1998**, *36*, 892.
- [157] A. M. van Herk, T. Dröge, *Macromol. Theory Simul.* **1997**, *6*, 1263.
- [158] H. S. Eleutrio, DuPont de Nemours and Company, US Patent 2,958,685, **1960**.
- [159] M. Pianca, E. Barchiesi, G. Esposto, A. Radice, *J. Fluorine Chem.* **1999**, *95*, 71.
- [160] S. Russo, K. Behari, S. Chengji, M. Pianca, E. Barchiesi, G. Moggi, *Polymer* **1993**, *34*, 4777.

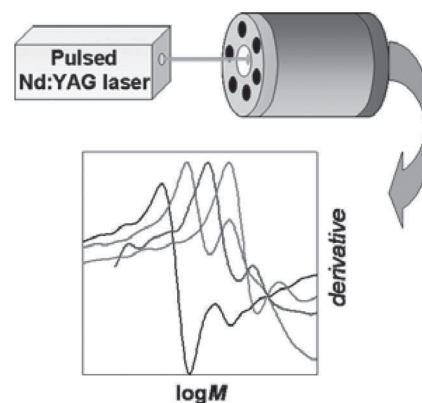
- [161] G. Luttringer, B. Meurer, G. Weill, *Polymer* **1991**, 32, 884.
- [162] R. E. Cais, N. J. A. Sloane, *Polymer* **1983**, 24, 179.
- [163] D. Boschmann, P. Vana, *Macromolecules* **2007**, 40, 2683.
- [164] E. F. McCord, W. H. Shaw Jr., R. A. Hutchinson, *Macromolecules* **1997**, 30, 246.
- [165] A. N. Nikitin, P. Castignolles, B. Charleux, J.-P. Vairon, *Macromol. Theory Simul.* **2003**, 12, 440.
- [166] R. A. Hutchinson, J. R. Richards, M. T. Aronson, *Macromolecules* **1994**, 27, 4530.
- [167] L. Z. Vilenchik, S. Rubinsztajn, M. Zeldin, W. K. Fife, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **1991**, 29, 1137.
- [168] P. A. Mueller, G. Storti, M. Morbidelli, I. Costa, A. Galia, O. Scialdone, G. Filardo, *Macromolecules* **2006**, 39, 6483.
- [169] G. Luttringer, G. Weill, *Polymer* **1991**, 32, 877.
- [170] M. L. Coote, M. D. Zammit, T. P. Davis, G. D. Willet, *Macromolecules* **1997**, 30, 8182.
- [171] T. Junkers, M. Schneider-Baumann, S. S. P. Koo, P. Castignolles, C. Barner-Kowollik, *Macromolecules* **2010**, 43, 10427.
- [172] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, 4. Auflage, Birkhäuser Verlag, **2010**, 221-222.
- [173] L. Utracki, R. Simha, *J. Phys. Chem.* **1963**, 67, 1052.
- [174] R. Siegmann, M. Drache, S. Beuermann, Publikation in Vorbereitung.
- [175] M. Pönitsch, *Dissertation*, Berlin, **1999**.
- [176] C. Kowollik, *Dissertation*, Göttingen, **1999**.
- [177] A. N. Nikitin, R. A. Hutchinson, M. Buback, P. Hesse, *Macromolecules* **2007**, 40, 8631.
- [178] T. Laba, *Masterarbeit*, Clausthal, **2013**.
- [179] T. Laba, S. Beuermann, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [180] M. Buback, J. Schweer, *Z. Phys. Chem. NF* **1989**, 161, 153.
- [181] <http://www.r-project.org/>
- [182] D. A. Shipp, T. A. Smith, D. H. Solomon, G. Moad, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, 16, 837.
- [183] S. Beuermann, M. Buback, C. Schmaltz, *Macromolecules* **1998**, 31, 8069.
- [184] I. Kadel, T. Herrmann, M. Busch, *Macromol. Symp.* **2013**, 324, 67.

- [185] H. Fischer, L. Radom, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1380.
- [186] Sicherheitsdatenblatt von Styrol von Sigma-Aldrich.
- [187] <http://www.kunststoff-handelsnamen.de/Default.aspx?tabid=322>
- [188] http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_DE_CB8854425.htm
- [189] <http://www.hug-technik.com/inhalt/ta/kunststoff.html>
- [190] J. Schweer, *Dissertation*, Göttingen, **1988**.
- [191] E. Mavrouidakis, D. Cuccato, D. Moscatelli, *Poster: Quantum Chemistry Investigation of Fluorinated Copolymer Systems of Industrial Interest*, 11th Workshop on Polymer Reaction Engineering Hamburg, **2013**.
- [192] B. Hosemann, *Diplomarbeit*, Potsdam, **2011**.
- [193] M. Buback, A. Kuelpmann, C. Kurz, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 1065.
- [194] P. Hesse, *Dissertation*, Göttingen, **2008**.
- [195] C. Barner-Kowollik, S. Beuermann, M. Buback, P. Castignolles, B. Charleux, M. L. Coote, R. A. Hutchinson, T. Junkers, I. Lacík, G. T. Russell, M. Stach, A. M. van Herk, zur Veröffentlichung eingereicht.
- [196] M. Buback, F.-D. Kuchta, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 1455.
- [197] A. N. Nikitin, R. A. Hutchinson, *Macromol. Theory Simul.* **2006**, *15*, 128.
- [198] M. Buback, C. Kowollik, C. Kurz, A. Wahl, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 464.
- [199] S. Beuermann, M. Buback, C. Schmaltz, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 3338.
- [200] A. M. North, G. A. Reed, *Trans. Faraday Soc.* **1961**, *57*, 859.
- [201] Sicherheitsdatenblatt von Hexafluoroisopropanol von DuPont.
- [202] Sicherheitsdatenblatt von Isopropanol von Roth.
- [203] S. Beuermann, M. Buback, V. El Rezzi, M. Jürgens, D. Nelke, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 876.
- [204] M. Buback, H. Hippler, J. Schweer, H.-P. Vögele, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1986**, *7*, 261.

Propagation Rate Coefficients for Homogeneous Phase VDF–HFP Copolymerization in Supercritical CO₂

Rebekka Siegmann, Eléonore Möller, Sabine Beuermann*

For the first time, propagation rate coefficients, $k_{p,COPO}$, for the copolymerizations of vinylidene fluoride and hexafluoropropene have been determined. The kinetic data was determined via pulsed-laser polymerization in conjunction with polymer analysis via size-exclusion chromatography, the PLP-SEC technique. The experiments were carried out in homogeneous phase with supercritical CO₂ as solvent for temperatures ranging from 45 to 90 °C. Absolute polymer molecular weights were calculated on the basis of experimentally determined Mark–Houwink constants. The Arrhenius parameters of $k_{p,COPO}$ vary significantly compared with ethene, which is explained by the high electronegativity of fluorine and less intra- and intermolecular interactions between the partially fluorinated macroradicals.



1. Introduction

Copolymers containing vinylidene fluoride (VDF) units possess outstanding properties due to the extremely short and strong carbon-fluorine bond,^[1] such as excellent chemical, thermal, and mechanical stability, low surface energy, low water absorptivity, low flammability, and excellent weatherability as well as inertness to hydrocarbons and acids.^[2,3] Therefore, fluorinated polymers play a major role in various applications, for example, in optics, petrochemical, building and automotive industries, aerospace and aeronautics, textile treatment, microelectronics and medical devices.^[4–7] Furthermore, VDF copolymers are applied in transducers, sensors, and switches because of their ferro-, pyro-, and piezoelectric behavior, which strongly depends on the copolymer composition.^[8–10] Although having a large variety of advanced applications, the synthetic

polymerization methods are limited by chemical inertness, low polymer solubility in most organic solvents, and the highly reactive propagating radical easily undergoing transfer reactions. Usually, the synthesis proceeds in heterogeneous phase employing fluorinated stabilizer. In the case of VDF–hexafluoropropene (HFP) copolymers, an alternate route with supercritical carbon dioxide (scCO₂) as reaction medium provides a stabilizer-free homogeneous phase synthesis.^[11,12] scCO₂ has the particular ability to dissolve fluorinated polymers^[13] while being environmentally benign and easy to separate from the polymer, which can lower the post-production cost significantly.

For kinetic investigations, a homogeneous phase polymerization is usually preferred because phase transfer does not occur, which simplifies the kinetic scheme. So far, for VDF–HFP copolymerizations, only information on the reactivity ratios for homogeneous and heterogeneous systems are reported, which differ largely.^[14–21] Despite many applications, reliable rate coefficients for propagation and termination are not yet available for any fluorinated olefin. One reason may be seen in the need for laborious high pressure experiments, the other in the high probability to undergo chain transfer reactions. However,

R. Siegmann, Dr. E. Möller, Prof. S. Beuermann
Institute of Chemistry, University of Potsdam, Karl-Liebknecht
Str. 24–25, 14476 Potsdam/Golm, Germany
E-mail: sabine.beuermann@uni-potsdam.de

reliable modeling and process optimization require a deep insight into the copolymerization kinetics. The IUPAC Working Party *Modeling of Polymerization Kinetics and Processes* recommended the PLP–SEC technique, which combines pulsed-laser initiated polymerization (PLP) with subsequent polymer analysis by size-exclusion chromatography (SEC), as the most direct and robust method for the determination of free radical propagation rate coefficients, k_p .^[22] In PLP experiments, the polymer chain length is controlled by the pulse-wise initiation and the chain termination events between growing macroradicals and pulse generated photoinitiator radicals. As a consequence, the molecular weight distribution (MWD) has a so-called typical PLP-structure with at least two inflection points identified by the maxima, M_1 and M_2 , in its derivative curve. For example, see the bold curves in Figure 1c. k_p is derived according to Equation 1.

$$L_1 = i \cdot k_p \cdot c_M \cdot t_0 \quad (1)$$

where c_M is the monomer concentration, t_0 is the time between two successive laser pulses, and L_1 is the number of propagation steps between two subsequent pulses. L_1 is calculated according to $L_1 = M_1/M_M$, where M_M is the molecular weight of the monomer and M_1 may be identified by the first inflection point of the MWD.^[22,23] The existence of higher order inflection points at $L_2 = 2 \cdot L_1$ and $L_3 = 3 \cdot L_1$ in the MWD serves as a consistency criterion for k_p determination via PLP–SEC.^[24–26] To describe copolymerization propagation kinetics properly the knowledge of the corresponding k_p values for the homopolymerizations would be of high value. However, HFP does not homopolymerize and PLP experiments of VDF homopolymerization were not successful, neither in bulk nor in solution.^[14] Most probably, chain termination is not dominated by bimolecular termination, because in VDF polymerizations a highly reactive primary radical readily undergoes hydrogen transfer to the polymer backbone.^[21,27] Chain transfer to polymer does not only lead to chain termination, moreover, so-called mid-chain radical (MCR) formation occurs, similar as reported for acrylates.^[28] The MCRs are more stable than the linear propagating macroradicals and, thus, are associated with different rate coefficients. In addition, the formation of these MCRs via transfer events destroys the correlation between L_1 and k_p . Previously, it was shown that the addition of a comonomer that does not show any chain transfer to polymer, for example, methacrylates in acrylate polymerizations,^[29,30] leads to PLP-structured MWDs. Therefore, it seems promising to investigate VDF–HFP copolymerizations with PLP–SEC, because HFP, which carries no hydrogen atoms, has no ability for MCR formation.

2. Results

Experimental details such as materials, high-pressure and pulse laser polymerization set-up, as well as analytical methods and instruments are detailed in the Supporting Information.

2.1. Pulsed-Laser-Initiated Polymerization

PLP experiments of VDF in bulk and in solution with organic solvents or scCO₂ at various conditions did not lead to any PLP-structured MWDs,^[14] which was suggested to be due to chain transfer and mid-chain radical formation. However, the addition of HFP should suppress this phenomenon. Thus, it appeared rewarding to investigate VDF–HFP copolymerizations with the PLP–SEC technique. In this contribution in all cases, a molar ratio of HFP in the monomer feed, f_{HFP} , of approximately 0.5 was used. First, PLP experiments without any solvent were carried out at pulse repetition rates between 25 and 100 Hz. A photoinitiator [dimethoxy-2-phenylacetophenon (DMPA)] concentration of 0.04 mmol L^{−1} was chosen as it was used in previous PLP experiments with VDF.^[14] A pressure of 1000 bar and a temperature of 60 °C were applied to establish homogeneous phase conditions during pulsing. A slight decrease in pressure of 3 to 6 bar due to higher polymer density and a slight increase in temperature of 0.1 °C were observed during pulsing. The resulting MWDs and their first derivatives are depicted in Figure 1a. All MWDs shown refer to calibration with PS standards.

Figure 1a shows monomodal molecular weight distributions for 25 and 50 Hz, and consequently no resolved maxima in the derivative. The monomodal shape of the distribution indicates that chain termination via chain transfer and mid-chain radical formation occur during the dark time between two pulses. To reduce the probability for these reactions, the dark time between subsequent laser pulses should be decreased by using higher pulse repetition rates. Figure 1a shows that for PLP experiments with a repetition rate of 100 Hz a more structured MWD is obtained. The MWD exhibits a shoulder on the low-molecular-weight side of the distribution. The corresponding derivative shows a well-resolved first maximum around $\log M = 4.8$ and a shoulder around $\log M = 5.1$, which indicates that the MWD is influenced by pulse-wise initiation. For details on the influence of PLP conditions on the shape of the MWD, the reader is referred to ref.^[31,32]

To overcome heterogeneity problems observed already after short pulsing times for the bulk systems, CO₂ was added to the reaction mixture in the following experiments. VDF–HFP PLP experiments with 55 wt% CO₂ as solvent were carried out at 60 °C, 1050 bar, and $c_{DMPA} = 0.04$ mmol L^{−1}. FT-NIR spectra were recorded before and after pulsing

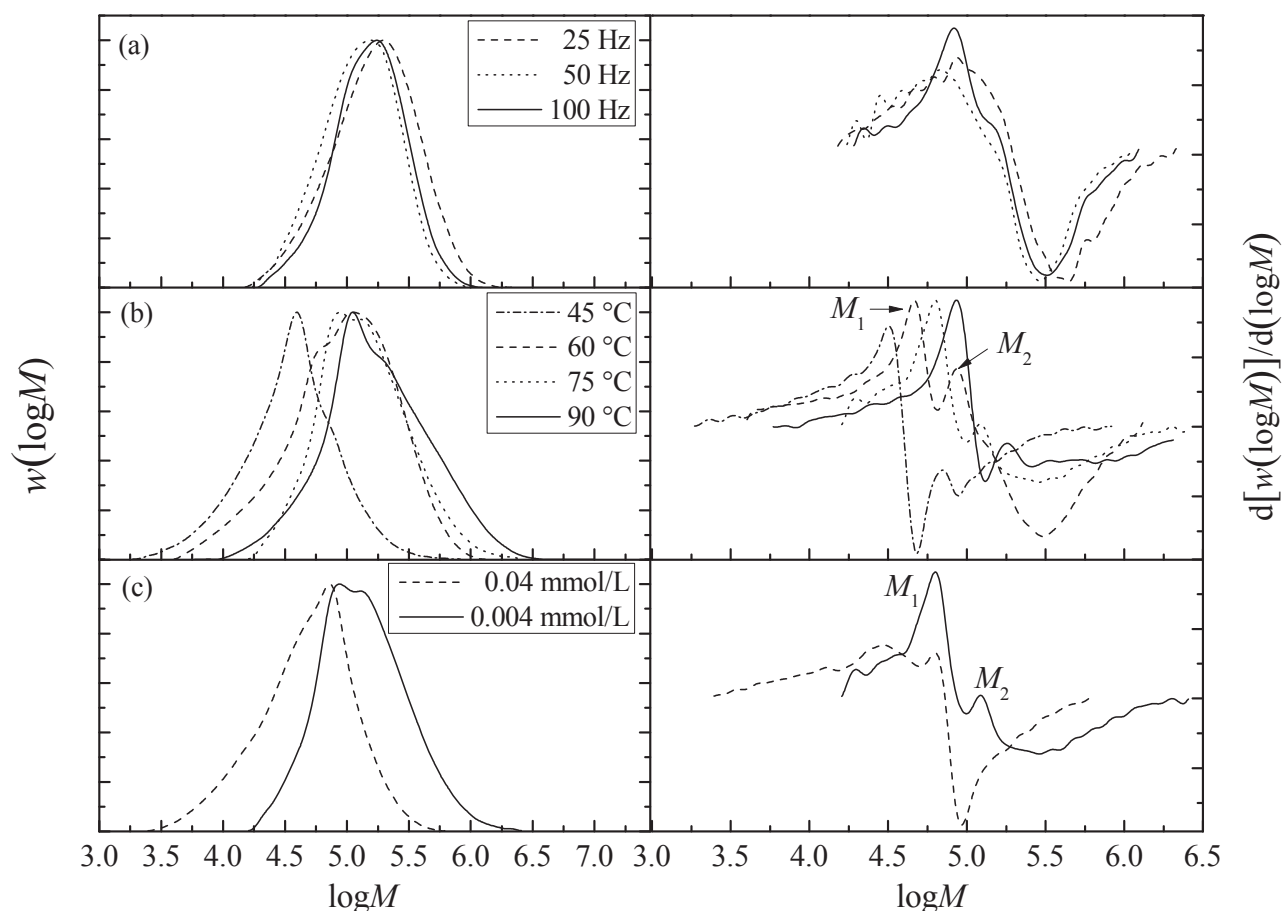


Figure 1. MWDs and their first derivatives of P(VDF-co-HFP) obtained from (a) bulk PLP experiments ($f_{\text{HFP}} = 0.5$, $c_{\text{DMPA}} = 0.04 \text{ mmol L}^{-1}$, $p_o = 1000 \text{ bar}$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$), (b) PLP experiments in the presence of 55 wt% CO_2 ($f_{\text{HFP}} = 0.45$, $c_{\text{DMPA}} = 0.004\text{--}0.04 \text{ mmol L}^{-1}$, $v = 100 \text{ Hz}$, $p_o = 1050 \text{ bar}$) and (c) PLP experiments in the presence of 55 wt% CO_2 ($f_{\text{HFP}} = 0.45$, $v = 100 \text{ Hz}$, $p_o = 1050 \text{ bar}$, $T = 75 \text{ }^\circ\text{C}$).

to monitor phase behavior and conversion. The NIR peak at 6303 cm^{-1} decreases due to the consumption of VDF in the VDF-HFP copolymerization, because this peak is assigned to the CH-stretching vibration at the double bond of VDF. After the experiment, the baseline is not shifted, which is a sign for homogeneity, and a low conversion below 5% typically used in PLP experiments is observed. Figure 1b shows the resulting MWD and its derivative for $60 \text{ }^\circ\text{C}$ with two clear maxima marked with M_1 and M_2 , which fulfil the consistency criterion with $M_1/M_2 = 0.51$.

In contrast, a PLP experiment at $75 \text{ }^\circ\text{C}$ and 1050 bar results in a less perfectly structured MWD and a derivative with only one well-resolved maximum and a slight shoulder, which is depicted in Figure 1c. It is assumed that at higher temperatures more termination events due to chain transfer occur, and thus, the majority of growing macroradicals is terminated before the following pulse generates new photoinitiator-derived radicals. Since the repetition rate could not be increased any further, the photoinitiator concentration was decreased to

$0.004 \text{ mmol L}^{-1}$ to reduce the radical concentration, and thus, the probability of transfer events. Figure 1c shows a more structured MWD and the derivative exhibits two well-resolved maxima marked with M_1 and M_2 . The position of the first inflection point M_1 is not shifted upon lowering the initiator concentration, which serves as an additional consistency criterion for a successful PLP experiment.^[32] Therefore, lower photoinitiator concentrations were applied in PLP experiments at higher temperatures. Figure 1b shows MWDs and associated derivatives of PLP experiments at 45, 60, 75, and $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Each MWD has a well resolved first and second inflection point fulfilling the consistency criterion ($M_1/M_2 = 0.5$). Since propagation accelerates with increasing temperature, an enhanced propagation rate coefficient, $k_{p,\text{COPO}}$, is expected at higher temperatures. In Figure 1b, a shift of the position of the first and second maxima, M_1 and M_2 , with increasing temperature is observed. Since Equation 1 directly correlates M_1 and M_2 to $k_{p,\text{COPO}}$, the expected increase in propagation rate coefficient is seen.

Reliable calculation of $k_{p,COPO}$ according to Equation 1 requires the knowledge of the precise monomer concentration in the comonomer feed composition, accurate average molecular weight of the monomer in the copolymer and absolute copolymer molecular weight. The determination of the monomer concentration on the basis of quantitative IR spectroscopy as well as of the copolymer composition from ¹⁹F NMR were presented in detail in ref. [11,14].

2.2. Determination of Mark-Houwink Constants

Mostly, for copolymers no commercial polymer standards are available. Thus, the principle of universal calibration^[33] is applied to calculate absolute MWDs derived from SEC with conventional calibration using for example polystyrene (PS) standards. Previously, the same approach was successfully applied to various homo- and copolymers.^[29,30,32] It is assumed that the product of molecular weight M and intrinsic viscosity $[\eta]$ at a certain retention volume is equal for two chemically different polymers. Therefore, for the two polymers Equation 2 holds

$$M_1 \cdot [\eta_1] = M_2 \cdot [\eta_2]. \quad (2)$$

The Mark–Houwink (MH) constants a and K correlate the intrinsic viscosity of a polymer sample with its molecular weight according to Equation 3

$$[\eta] = K \cdot M^a. \quad (3)$$

Thus, combining Equation 2 and Equation 3, the following relationship can be used to determine the absolute molecular weight of polymer 2 based on the molecular weight of polymer 1:

$$\log(M_2) = \frac{1}{1+a_2} \cdot \log \frac{K_1}{K_2} + \frac{1+a_1}{1+a_2} \cdot \log(M_1). \quad (4)$$

a and K must be known for the polymer under investigation (index 2) and the polymer of the narrow standards used for calibration (index 1) at a given temperature in a given eluent. Since HFP does not homopolymerize, MH constants are only known for PVDF in *N,N*-dimethyl acetamide (DMAc).^[34] Thus, an interpolation between the homopolymer MH constants like for styrene/methyl methacrylate is not feasible.^[35] However, they can be determined applying the principle of universal calibration using an SEC setup, which consists of a concentration sensitive differential refractive index detector and an online viscosity detector. The procedure is described in detail in ref. [36] Since MH constants are only valid for the molecular weight range, in which they were determined, copolymer samples for MH determination were also produced by PLP experiments ($f_{HFP} = 0.45$, 55 wt% CO₂) at 60 °C and 1050 bar to get the same range of molecular weights. It is assumed that the reactivity ratios for

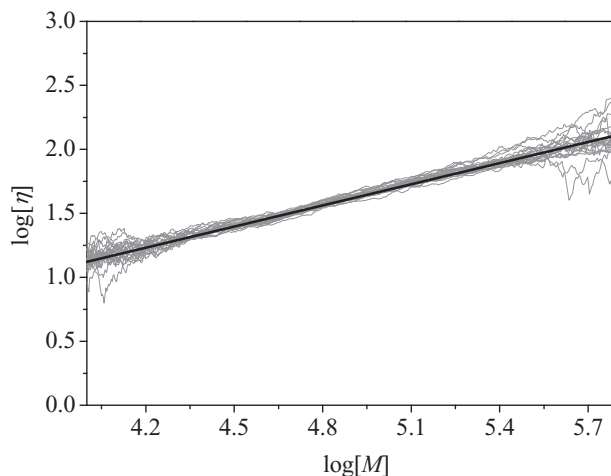


Figure 2. MH plot for P(VDF-co-HFP) ($f_{HFP} = 0.45$, 55 wt% CO₂) prepared via PLP experiments. The bold black line was calculated with MH constants of one single sample measurement.

VDF and HFP are rather temperature independent, and thus, the composition of the copolymer depends only on the comonomer feed composition. Six combined samples were analyzed by this method. Several injections were performed for each sample to check the reproducibility of the MH constants. The resulting double logarithmic MH plots for several injections of different samples are depicted in Figure 2.

The MH plots show linear curves, which have all a similar reproducible slope and intercept. Since the signal-to-noise ratio gets worse at high and low molecular weights, MH constants were only determined in the linear region of the curve. The deviation in MH constants is small, and thus, one pair of MH constants is selected for further calculations: $a = 0.55$ and $K = 0.08266 \text{ mL g}^{-1}$. The bold black line in Figure 2 represents the variation of intrinsic viscosity with molecular weight calculated with the selected pair of MH constants. Since a and K are dependent on the copolymer composition, the determined pair of MH constants is only valid for MWDs derived from PLP experiments with $f_{HFP} = 0.45$ and an HFP molar fraction in the copolymer of $F_{HFP} = 0.175$. For details on the F_{HFP} determination please refer to the Supporting Information and to ref. [11].

2.3. Calculation of $k_{p,COPO}$ and Activation Parameters

The overall propagation rate coefficients, $k_{p,COPO}$, for VDF–HFP copolymerizations ($f_{HFP} = 0.45$) in 55 wt% CO₂ are derived according to Equation 1. The absolute molecular weights of first and second inflection points, M_1 and M_2 , are calculated using the determined MH constants for P(HFP-co-VDF) and MH constants for polystyrene ($a = 0.69$, $K = 0.013 \text{ mL g}^{-1}$) derived from the MH plot of several PS standards.^[36] Table 1 summarizes reaction conditions

Table 1. Absolute molecular weights of inflection points M_1 and M_2 and associated M_1/M_2 of P(HFP – co – VDF) obtained from PLP experiments with $f_{\text{HFP}} = 0.45$, 55 wt% CO_2 , a pulse repetition rate of 100 Hz and a pulse energy of 4 to 6 mJ. Propagation rate coefficients $k_{\text{p,COPO}}$ were calculated with M_1 values.

Sample	T [°C]	p_0 [bar]	c_{Monomer} [mol L ⁻¹]	c_{DMPA} [mmol L ⁻¹]	M_1 [g mol ⁻¹]	M_2 [g mol ⁻¹]	M_1/M_2	$k_{\text{p,COPO}}$ [L mol ⁻¹ s ⁻¹]
1	45	1060	6.2	0.04	24 000	56 000	0.43	4900
2	45	1050	6.2	0.04	23 000	50 000	0.46	4600
3	60	1050	6.0	0.04	36 000	71 000	0.51	7600
4	60	970	6.0	0.04	34 000	68 000	0.50	7100
5	75	1050	5.7	0.04	50 000	11 0000	0.46	11 200
6	75	1030	5.7	0.004	50 000	10 4000	0.48	11 200
7	90	970	5.5	0.004	67 000	13 7000	0.49	16 200
8	90	1050	5.5	0.004	70 000	16 0000	0.44	16 300

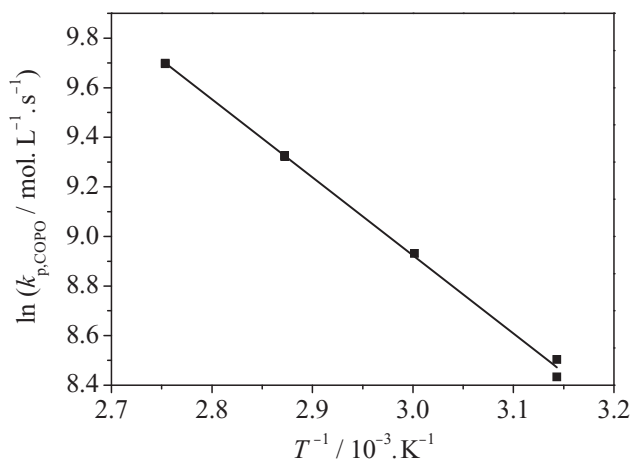


Figure 3. Temperature dependence of $k_{\text{p,COPO}}$ for VDF–HFP copolymerization ($f_{\text{HFP}} = 0.45$) in 55 wt% CO_2 at 1050 bar.

and results for all successful PLP experiments. In all cases, excellent reproducibility of repeat experiments is found. The temperature dependence of $k_{\text{p,COPO}}$ was investigated for $f_{\text{HFP}} = 0.45$ in 55 wt% CO_2 at 1050 bar. The results are depicted in Figure 3.

The data provide an excellent linear fit. According to the Arrhenius equation, $\ln k_{\text{p,COPO}} = \ln A - E_a/(RT)$ the activation energy, E_a , and the pre-exponential factor, A , were calculated: $E_a = (26.2 \pm 3.9) \text{ kJ mol}^{-1}$ and $A = (9.8 \times 10^7 \pm 4.8 \times 10^7) \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

3. Discussion

For each temperature, two PLP experiments were carried out. The positions of the inflection points in Table 1 show excellent reproducibility and the expected variation upon changing temperature. All results are associated with a good or excellent ratio of M_1/M_2 close to 0.5, which holds

as a consistency criterion for PLP experiments. Previously, it was shown that the application of higher pulse repetition rates of up to 500 Hz leads to a situation in which even for acrylate monomers well-structured MWDs allowing for k_p calculation may be obtained. Because of the associated shorter times t_0 between two laser pulses contributions from chain transfer to the chain stopping events become negligible.^[37] As indicated by the rather low molecular weights M_1 in Table 1, this approach is not feasible for VDF–HFP copolymerizations. In future, the use of higher repetition rates may, however, be useful for studies into VDF homopolymerizations.

Since so far propagation rate coefficients are not available for any fluorinated olefins, a comparison with literature data is not possible. To test whether the $k_{\text{p,COPO}}$ values determined are meaningful, they are compared with kinetic data for ethene, the monomer being structurally most similar to VDF. On the basis of the pressure and temperature dependencies reported by Buback and Schweer^[38,39] a k_p value of $15 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for the reactions conditions of our work (45 °C, 1050 bar) is calculated, which is significantly lower than the value of $4600 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ determined for the copolymerization with $f_{\text{HFP}} = 0.45$. The difference may be explained by the presence of fluorine atoms in the monomer units. Due to the electron withdrawing effect, fluorine atoms contribute to a better stabilization of the propagating radical compared with an ethene macroradical. Moreover, the electron density and consequently the reactivity of the double bond in VDF is also altered by the two fluorine atoms.^[40] This reasoning may also explain that the activation energy of 26.2 kJ mol^{-1} determined for VDF–HFP copolymerization with $f_{\text{HFP}} = 0.45$ is significantly below the extraordinary high value of 34.3 kJ mol^{-1} for ethene propagation. The preexponential factor $A = 9.5 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ determined for VDF–HFP copolymerization is significantly higher than for ethene ($1.9 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Similarly, for 1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl methacrylate, it was found that the preexponential is significantly higher than for its nonfluorinated

structural analogue.^[41] In general, the variation in *A* may be assigned to sterical hindrance in the transition state structure of the propagation step.^[42,43] Thus, the higher *A* values observed for fluorinated systems may indicate that the chain ends exhibit a higher rotational mobility in the transition state compared with nonfluorinated macroradicals. This may be caused by less intra- and intermolecular interactions between the polymer chains due to their partial fluorination.

4. Conclusions

For the first time, copolymerization propagation rate coefficients $k_{p,COPO}$ of the fluorinated olefins VDF and HFP were successfully determined using the PLP–SEC technique. The magnitude of $k_{p,COPO}$ values is reliable in comparison to ethene. The differences in activation parameters compared with nonfluorinated reaction systems are associated with the influence of the high electronegativity of fluorine and less intra- and intermolecular interactions between the partly fluorinated macroradicals. In the future, the work will be extended to study the variation of $k_{p,COPO}$ with monomer feed composition and pressure.

Acknowledgements: The authors gratefully acknowledge financial support by *Dyneon GmbH* and *Deutsche Forschungsgemeinschaft* (DFG, BE2032/2-1). We thank the EU and the state of Brandenburg for financial support within the *Hochschulinvestitionsprogramm*.

Received: February 17, 2012; Revised: March 16, 2012; Published online: April 20, 2012; DOI: 10.1002/marc.201200115

Keywords: copolymerization; fluorinated olefins; kinetics (polym.); pulse laser initiated polymerization; radical polymerization

- [1] D. O'Hagan, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 308.
- [2] S. Ebnesajjad, *Fluoroplastics. Volume 2: Melt Processable Fluoropolymers, the Definitive User's Guide and Databook*, Plastic Design Library, Norwich, NY **2003**.
- [3] L. Moore, *Fluoroelastomer Handbook, the Definitive User's Guide and Databook*, Plastic Design Library, Norwich, NY **2006**.
- [4] R. Souzy, B. Ameduri, B. Boutevin, G. Gebel, P. Capron, *Solid States Ionics* **2005**, 176, 2839.
- [5] M. J. Larsen, Y. Ma, P. B. Lund, E. M. Skou, *Appl. Phys. A* **2009**, 96, 569.
- [6] M. Zhai, J. Chen, S. Hasegawa, Y. Maekawa, *Polymer* **2009**, 50, 1159.
- [7] R. Falotico, J. Zhao, European Patent 1974758, **2008**.
- [8] B. Ameduri, *Chem. Rev.* **2009**, 35, 1339.
- [9] M. Wegener, W. Künstler, K. Richter, R. Gerhard-Multhaupt, *J. Appl. Phys.* **2002**, 92, 7442.
- [10] G. Davis, M. G. Broadhurst, A. J. Lovinger, T. Furukawa, *Ferroelectrics* **1984**, 57, 73.
- [11] E. M ller, S. Beuermann, *Macromol. React. Eng.* **2011**, 5, 8.
- [12] T. S. Ahmed, J. M. DeSimone, G. W. Roberts, *Macromolecules* **2008**, 41, 3086.
- [13] J. L. Kendall, D. A. Canelas, J. L. Young, J. M. DeSimone, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 543.
- [14] E. M ller, PhD thesis, Potsdam, **2010**.
- [15] T. S. Ahmed, J. M. DeSimone, G. W. Roberts, *Macromolecules* **2007**, 40, 9322.
- [16] U. Beginn, R. Najjar, J. Ellmann, R. Vinokur, R. Martin, M. Moeller, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, 44, 1299.
- [17] H. Tai, W. Wang, S. M. Howdle, *Macromolecules* **2005**, 38, 9135.
- [18] T. S. Ahmed, J. M. DeSimone, G. W. Roberts, *Macromolecules* **2006**, 39, 15.
- [19] P. Bonardelli, G. Moggi, A. Turturro, *Polymer* **1986**, 27, 905.
- [20] M. P. Gelin, B. Ameduri, *J. Fluorine Chem.* **2005**, 126, 577.
- [21] A. L. Logothetis, *Prog. Polym. Sci.* **1989**, 14, 251.
- [22] M. Buback, R. G. Gilbert, G. T. Russell, D. J. T. Hill, G. Moad, K. F. O'Driscoll, J. Shen, M. A. Winnik, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1992**, 30, 851.
- [23] O. F. Olaj, I. Bitai, F. Hinkelmann, *Makromol. Chem.* **1987**, 188, 1689.
- [24] M. Buback, R. G. Gilbert, R. A. Hutchinson, B. Klumperman, F.-D. Kuchta, B. G. Manders, K. F. O'Driscoll, G. T. Russell, J. Schweer, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 196, 3267.
- [25] R. A. Hutchinson, M. T. Aronson, J. R. Richards, *Macromolecules* **1993**, 26, 6410.
- [26] S. Beuermann, M. Buback, R. G. Gilbert, R. A. Hutchinson, B. Klumperman, G. T. Russell, J. Schweer, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 1545.
- [27] M. Apostolo, V. Arcella, G. Storti, M. Morbidelli, *Macromolecules* **1999**, 32, 989.
- [28] J. M. Asua, S. Beuermann, M. Buback, P. Castignolles, B. Charleux, R. G. Gilbert, R. A. Hutchinson, J. R. Leiza, A. N. Nikitin, J.-P. Vairon, A. M. van Herk, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, 205, 2151.
- [29] M. Buback, A. Feldermann, C. Barner-Kowollik, I. Lacik, *Macromolecules* **2001**, 34, 5439.
- [30] R. A. Hutchinson, J. H. McMinn, D. A. Paquet Jr., S. Beuermann, C. Jackson, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 1103.
- [31] S. Beuermann, M. Buback, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 191.
- [32] S. Beuermann, M. Buback, T. P. Davis, R. G. Gilbert, R. A. Hutchinson, A. Kajiwar, B. Klumperman, G. T. Russell, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 1355.
- [33] Z. Gallot-Grubisic, P. Rempp, H. Benoit, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Lett.* **1967**, 5, 753.
- [34] P. A. Mueller, G. Storti, M. Morbidelli, *Macromolecules* **2006**, 39, 6483.
- [35] M. L. Coote, M. D. Zammit, T. P. Davis, G. D. Willett, *Macromolecules* **1997**, 30, 8182.
- [36] R. Siegmann, A. Jeli   , S. Beuermann, *Macromol., Chem. Phys.* **2010**, 211, 546.
- [37] C. Barner-Kowollik, F. Günzler, T. Junkers, *Macromolecules* **2008**, 41, 8971.
- [38] J. Schweer, PhD thesis, Göttingen, **1988**.
- [39] M. Buback, J. Schweer, *Z. Phys. Chem. NF* **1989**, 161, 153.
- [40] H. Fischer, L. Radom, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 1340.
- [41] R. Siegmann, S. Beuermann, *Macromolecules* **2010**, 43, 3699.
- [42] J. P. A. Heuts, R. G. Gilbert, L. Radom, *Macromolecules* **1995**, 28, 8771.
- [43] J. P. A. Heuts, R. G. Gilbert, I. A. Maxwell, *Macromolecules* **1997**, 30, 726.

Lebenslauf

Rebekka Siegmann

Persönliche Angaben

Geburtsdatum 2. Mai 1985
Geburtsort Jena

Ausbildung und Studium

seit 12/2009 **Universität Potsdam / Technische Universität Clausthal**
Dissertation im Fach Polymerchemie zum Thema: „Kinetik der Homo- und Copolymerisation fluorierter Olefine in überkritischem Kohlendioxid“ in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. S. Beuermann

10/2004–09/2009 **Universität Potsdam**
Studium der Chemie, Diplom mit Auszeichnung
Diplomarbeit zum Thema: „Kinetische Untersuchungen der radikalischen Polymerisation von PEGylierten und fluorierten Methacrylaten in Substanz und Lösung“ in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. S. Beuermann

08/2001–06/2004 **Goethe-Gymnasium Schwerin**
Abschluss: Abitur

08/1995–06/2001 **Herder-Gymnasium Schwerin**

Berufliche Erfahrung

04–07/2013 **Wissenschaftliche Mitarbeiterin**
Technische Universität Clausthal, Institut für Technische Chemie, Arbeitsgruppe Prof. Dr. S. Beuermann

12/2009–03/2013 **Wissenschaftliche Mitarbeiterin**
Universität Potsdam, Institut für Chemie, Arbeitsgruppe für Polymerchemie Prof. Dr. S. Beuermann

09/2009 **Studentische Hilfskraft**
Universität Potsdam, Institut für Chemie, Arbeitsgruppe für Polymerchemie Prof. Dr. S. Beuermann

02–04/2007 **Werkstudentin**
Universität Potsdam, Institut für Chemie, Arbeitsgruppe für Organische Chemie Prof. Dr. T. Linker

Clausthal-Zellerfeld, 16.07.2013

Rebekka Siegmann